

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL - FACULTÉ DES SCIENCES

Enolacylates de composés carbonylés et leur utilisation dans la synthèse diénique

THÈSE

présentée

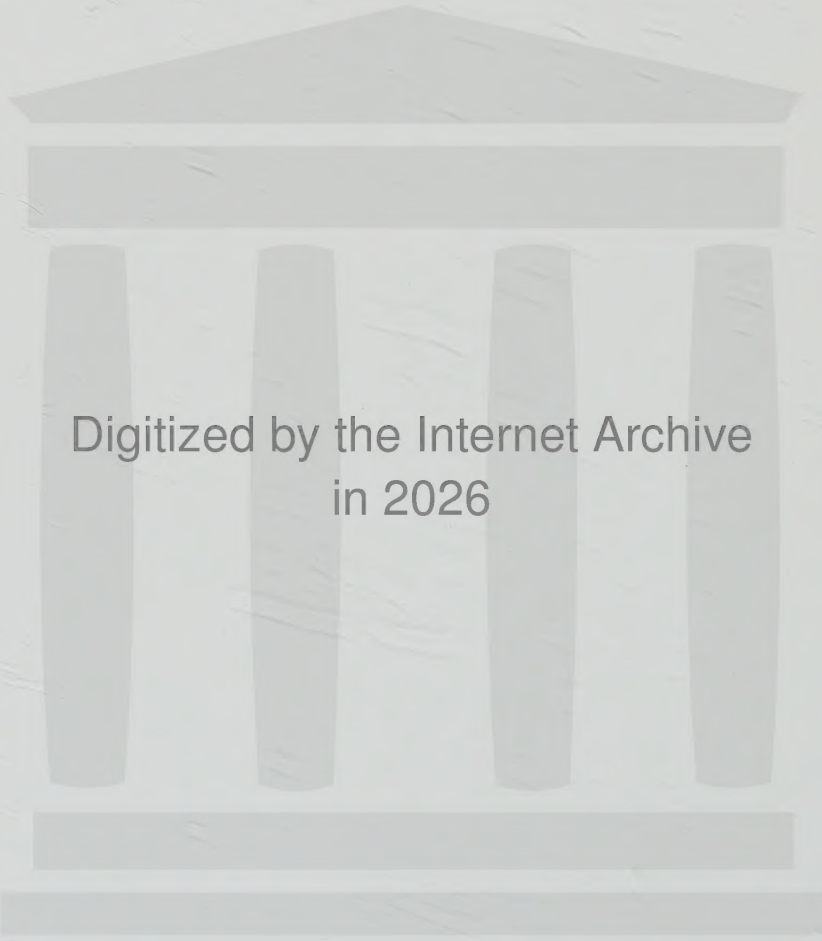
à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel
pour obtenir le grade de docteur ès sciences

par

PIERRE-YVES BLANC

Imprimerie Birkhäuser S. A., Bâle

1961



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547926_0036

Enolacylates de composés carbonylés et leur utilisation dans la synthèse diénique

THÈSE

présentée

à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel
pour obtenir le grade de docteur ès sciences

par

PIERRE-YVES BLANC

Imprimerie Birkhäuser S.A., Bâle

1961

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de Messieurs les professeurs A. Perret, Ch. G. Boissonnas et R. Perrot, autorise l'impression de la présente thèse, intitulée
«Enolacylates de composés carbonylés et leur utilisation dans la synthèse diénique»

sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, le 24 mars 1961

Le Doyen:

C. Favarger



Le présent travail a été effectué de 1956 à 1960 à l'Institut de Chimie organique de l'Université de Neuchâtel, sous la direction de M. le professeur A. Perret.

La soutenance de thèse a eu lieu le 21 juin 1960 à l'Université de Neuchâtel.

Nous exprimons à M. le professeur A. Perret notre vive reconnaissance pour ses conseils et pour l'intérêt bienveillant qu'il nous a témoigné au cours de nos recherches.

Un exemplaire complet de la présente thèse peut être consulté à la Bibliothèque de l'Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel.

Tirage à part des Helvetica Chimica Acta, Vol. XLI, p. 625, Vol. XLIV, p. 1 et Vol. XLIV, p. 607.

Etude de quelques énoylates diéniques et leur utilisation dans une méthode générale de synthèse d'anhydrides phthalliques substitués

L'acylation de la forme énoylque de composés carbonylés non saturés en α, β stabilise ces formes diéniques conjuguées. Ces diènes peuvent subir des synthèses de DIELS-ALDER. Suivant le philodiène utilisé, on obtient ainsi par exemple des tétrahydrobenzaldéhydes, des acides tétrahydrobenzoïques, des acides tétrahydrophthalliques.

La désacyloxylation de ces derniers composés conduit ensuite aux dérivés cyclo-diéniques correspondants. Ceux-ci peuvent ensuite, à leur tour, être employés comme point de départ dans la synthèse de composés plus complexes encore.

Bien que cette voie ouvre un vaste champ d'application et de multiples possibilités synthétiques qui méritent un intérêt particulier, les recherches effectuées dans ce domaine ont été peu nombreuses jusqu'à présent.

Ainsi, le premier énoylate d'aldéhyde non saturé en α, β , celui du citral, a déjà été décrit par SEMMLER & SCHLOSSBERGER¹⁾ en 1911. Mais ce n'est qu'en 1938²⁾ que l'on décrit pour la première fois une synthèse diénique entre un énoylate et un philodiène. Il s'agit de la réaction de l'énoylate du crotonal avec l'anhydride maléique et avec la naphthoquinone. En 1947, WICHTERLE & HUDLICKY³⁾ font réagir l'énoylate du crotonal avec l'acroléine et le crotonal et étudient, pour la première fois, le problème de la désacyloxylation des composés d'addition obtenus.

Trois ans plus tard, FLAIG⁴⁾ étudie l'action de l'anhydride maléique, de la p-benzoquinone et de l' α -naphthoquinone sur l'énoylate du crotonal et les conditions de désacyloxylation, tandis que ADAMS & MOJE⁵⁾, en 1952, choisissent comme philodiène le p-quinone-, resp. naphthoquinone-1,4-dibenzènesulfonimide. Signalons encore l'étude de ALDER & SCHUMACHER⁶⁾ concernant l'action de l'acide acrylique sur l'énoylate du crotonal également.

Dans le but de compléter les études effectuées jusqu'à présent, nous avons préparé plusieurs énoylates (énoylates, énoylpropionates et énoylbutyrates), dont nous avons étudié les conditions de formation, le comportement à l'hydrogénation catalytique et les spectres d'absorption UV. Dans une deuxième partie de notre travail, nous examinerons l'addition de l'anhydride maléique à ces énoylates diéniques, ainsi que la désacyloxylation et la déshydrogénation simultanées des produits d'addition, ce qui permet de parvenir directement aux composés aromatiques correspondants, c'est-à-dire aux anhydrides phthalliques substitués.

¹⁾ F. W. SEMMLER & E. SCHLOSSBERGER, Ber. deutsch. chem. Ges. 44, 991 (1911).

²⁾ I. G. FARBENINDUSTRIE A.G. (H. VOLLMANN, F. SCHLOFFER & W. OSTROWSKI), br. allemand 739,438 (Chem. Zbl. 1944 I, 184); L. RAPPEN, J. prakt. Chem. [2] 157, 177 (1941).

³⁾ O. WICHTERLE & M. HUDLICKY, Coll. Trav. chim. Tchécosl. 12, 564, 572 (1947).

⁴⁾ W. FLAIG, Liebigs Ann. Chem. 568, 1 (1950).

⁵⁾ R. ADAMS & W. MOJE, J. Amer. chem. Soc. 74, 2593 (1952).

⁶⁾ K. ALDER & M. SCHUMACHER, Liebigs Ann. Chem. 565, 148 (1949).

a) *Spectres d'absorption UV. et comportement à l'hydrogénation catalytique de quelques composés carbonyles non saturés en α, β* . Les bandes d'absorption et les $\log \epsilon$ correspondants des aldéhydes et cétones du tableau I ont été déterminés après purification par rectification finale sur colonne WIDMER dans une atmosphère d'azote et en présence de carbonate de sodium.

Tableau I. *Bandes d'absorption UV. de quelques aldéhydes et cétones non saturés en α, β*
(solvant: heptane)

Composé	$\lambda_{\max}$ ($\log \epsilon_{\max}$)			
crotonal	330 m μ	(1,38),	212 m μ	(4,17)
aldéhyde tiglique	321	(1,45),	222	(4,20)
méthyl-2-pentène-2-al	327	(1,49),	222	(4,24)
éthyl-2-hexène-2-al	326	(1,46),	224	(4,19)
éthyl-5-nonène-3-one-2	324,5	(1,58),	219	(4,19)
éthyl-5-nonadiène-3, 5-one-2		271	(4,38)	

A la semimicrohydrogénation catalytique, à température et pression ordinaires, dans l'acide acétique et en présence de Pd/charbon actif, il y a rapidement saturation des doubles liaisons. La fonction carbonyle reste pratiquement intacte. Les composés saturés ont été identifiés à l'aide de leurs dinitro-2,4-phénylhydrazones. L'hydrogénation de la fonction carbonyle peut également être obtenue, à condition d'introduire dans le milieu réactionnel une nouvelle charge de catalyseur frais après l'hydrogénation des doubles liaisons.

b) *Synthèse d'énolacylates à partir de composés carbonyles non saturés en α, β* . Les esters de la forme énolique des aldéhydes et cétones peuvent être obtenus par acylation des dérivés carbonyliques au moyen de plusieurs agents: anhydrides aliphatiques à l'ébullition et en présence du sel alcalin correspondant⁷⁾ ou d'un catalyseur acide (acide sulfurique, acide p-toluènesulfonique)⁸⁾⁹⁾, cétène⁹⁾¹⁰⁾ ou acétate d'isopropényle⁹⁾¹¹⁾.

Dans le cas des aldéhydes que nous avons choisis, le schéma de réaction général se présente ainsi:

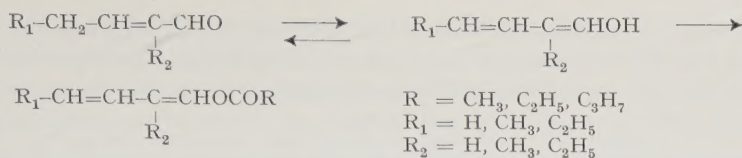
⁷⁾ F. W. SEMMLER, Ber. deutsch. chem. Ges. 42, 584, 1161, 2014 (1909); O. WICHTERLE & M. HUDLICKY, Coll. Trav. chim. Tchécosl. 12, 564 (1947); P. BEDOUKIAN, J. Amer. chem. Soc. 66, 1325 (1944); W. FLAIG, Liebigs Ann. Chem. 568, 1 (1950); A. RISER, Bull. Soc. chim. France 1953, 570; M. CRAWFORD & W. T. LITTLE, J. chem. Soc. 1959, 722.

⁸⁾ LONZA A.G. (A. PERRET & A. V. BEZARD), br. suisse 313998 (Chem. Zbl. 1957, 6280); EASTMAN KODAK CO. (J. B. DICKEY & C. G. STUCKWISCH), br. américain 2432394 (Chem. Abstr. 42, 2612 h (1948)).

⁹⁾ F. G. YOUNG, F. C. FROSTICK, J. J. SANDERSON & C. R. HAUSER, J. Amer. chem. Soc. 72, 3635 (1950).

¹⁰⁾ H. J. HAGEMEYER, Ind. Eng. Chemistry 41, 765 (1949); PURDUE RESEARCH FOUNDATION (B. H. GWYNN & E. F. DEGERING), br. américain 2383965 (Chem. Abstr. 40, 346⁶ (1946)); PURDUE RESEARCH FOUNDATION (E. F. DEGERING), br. américain 2466655 (Chem. Abstr. 43, 7505d (1949)).

¹¹⁾ H. J. HAGEMEYER & D. C. HULL, Ind. Eng. Chemistry 41, 2920 (1949); EASTMAN KODAK CO. (D. C. HULL & A. H. AGETT), br. américain 2482066 (Chem. Abstr. 44, 2552h (1950)); CARBIDE & CARBON CHEMICALS CORP. (W. M. QUATTLEBAUM & C. A. NOFFSINGER), br. américain 2467095 (Chem. Abstr. 43, 5795g (1949)).



Au tableau II sont énumérés les émolacétates que nous avons synthétisés en chauffant à ébullition un mélange de l'aldéhyde avec un excès d'anhydride d'un acide aliphatique (anhydride acétique: $\text{R} = \text{CH}_3$; anhydride propionique: $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; anhydride butyrique: $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$), en présence d'acide sulfurique conc. ou d'acide p-toluènesulfonique (parfois nous avons opéré en présence du sel de potassium ou sodium correspondant).

Tableau II. Quelques émolacétates d'aldéhydes non saturés en α, β

Enolacétates Nom et formule	Constantes Eb., d_4 et n_D	Rendement
acétoxy-1-butadiène-1,3 Enolacétate du crotonal $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{R}_2}{\text{CH}}=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$	Eb. 57,8°/40 Torr $d_4^{20} = 0,9508$ $n_D^{20} = 1,4622$	35%
acétoxy-1-méthyl-2-butadiène-1,3 Enolacétate de l'aldéhyde tiglique $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$	Eb. 94-94,5°/100 Torr $d_4^{23} = 0,9452$ $n_D^{23} = 1,4679$	10,8%
acétoxy-1-méthyl-2-pentadiène-1,3 Enolacétate du méthyl-2-pentène-2-al $\text{CH}_3-\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$	Eb. 82°/20 Torr $d_4^{22} = 0,9562$ $n_D^{22} = 1,4778$	50%
acétoxy-1-éthyl-2-hexadiène-1,3 Enolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{C}=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$	Eb. 86,5-87°/9 Torr $d_4^{21} = 0,9148$ $n_D^{21} = 1,4778$	48-93%
propionoxy-1-éthyl-2-hexadiène-1,3 Enolpropionate de l'éthyl-2-hexène-2-al $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{C}=\text{CH}-\text{OCOC}_2\text{H}_5$	Eb. 104,5-105°/13 Torr $d_4^{20} = 0,9021$ $n_D^{20} = 1,4760$	71,5%
butyrox-1-éthyl-2-hexadiène-1,3 Enolbutyrate de l'éthyl-2-hexène-2-al $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{C}=\text{CH}-\text{OCOC}_3\text{H}_7$	Eb. 119,5-120°/13 Torr $d_4^{20} = 0,9019$ $n_D^{20} = 1,4716$	68%

En outre (v. Tableau III), nous avons préparé les émolacétates de l'éthyl-5-nonène-3-one-2 et de l'éthyl-5-nonadiène-3,5-one-2 en chauffant ces cétones à ébullition avec l'anhydride acétique, en présence d'acide p-toluènesulfonique. L'emplacement des doubles liaisons dans les dérivés obtenus n'a pas été déterminé.

Dans le cas de la préparation de l'émolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al on obtient, à côté du produit principal, une quantité variable du diacétate de la forme hydratée

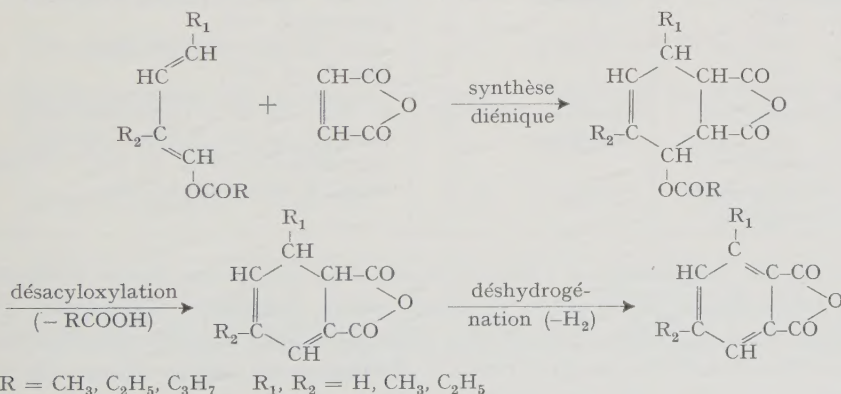
d) *Hydrogénation catalytique des émolacyles*. A l'hydrogénation catalytique (catalyseur: Pd/charbon actif, solvant: acide acétique, température et pression ordinaires) il y a rapidement saturation des doubles liaisons des émolacyles, suivie d'une hydrogénolyse partielle (remplacement de $-\text{OCOR}$ par H)¹⁵) allant de 30% pour l'énol-

Tableau IV. *Maximums d'absorption UV. de quelques émolacyles, calculés par rapport au maximum du butadiène et observés (solvant: heptane)*

Composé	Effet bathochrome de			λ_{max}	
	fonction acyloxy (nombre) $m\mu$	groupe alcoyle (pos.; nombre) $m\mu$	total $m\mu$	calculé $m\mu$	observé $m\mu$ (log ϵ)
butadiène-1,3 ¹³⁾	— —	— —	—	—	217 (4,32)
énolacétate crotonal	(1) 15	— —	15	232	232 (4,34)
énolacétate aldéhyde tiglique . .	(1) 15	(α ; 1) 5	20	237	237 (4,32)
énolacétate méthyl-2-pentène-2-al	(1) 15	(α , γ ; 2) 10	25	242	240 (4,28)
énolacétate éthyl-2-hexène-2-al .	(1) 15	(α , γ ; 2) 10	25	242	242,5 (4,32)
énolpropionate éthyl-2-hexène-2-al	(1) 15	(α , γ ; 2) 10	25	242	242,5 (4,37)
énolbutyrate éthyl-2-hexène-2-al .	(1) 15	(α , γ ; 2) 10	25	242	243 (4,37)
énolacétate éthyl-5-nonène-3-one-2	(1) 15	(γ , γ ; 2) 10	25	242	242 (4,38)
diacétoxy-1,4-butadiène-1,3 ¹⁴⁾ .	(2) 30	— —	30	247	246

acétate de l'éthyl-5-nonène-3-one-2 à env. 60% pour l'énolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al.

e) *Synthèse d'anhydrides phthaliques substitués à partir des émolacyles*. Les émolacyles d'aldéhydes non saturés en α, β possèdent deux doubles liaisons conjuguées, ce qui permet leur utilisation dans des synthèses diéniques. Par addition d'anhydride maléique on obtient des anhydrides tétrahydrophtaliques substitués. Par désacyloxylation suivie de déshydrogénation on passe aux anhydrides phthaliques substitués correspondants. Le schéma ci-dessous représente les cas que nous avons étudiés:



¹³⁾ A. SMAKULA, Angew. Chem. 47, 657 (1934).

¹⁴⁾ Thèse J. HEIMANN-TROSIEN, Braunschweig 1957.

¹⁵⁾ A. RISER, Bull. Soc. chim. France 1953, 570; A. B. BOESE & R. T. MAJOR, J. Amer. chem. Soc. 56, 949 (1934); H. H. INHOFFEN, G. STOECK, G. KÖLLING & U. STOECK, Liebigs Ann. Chem. 568, 52 (1950).

Après différents essais, nous avons choisi le mode opératoire général suivant: on chauffe à ébullition pendant 2 à 6 heures des quantités équimolaires d'énolacylates d'aldéhydes non saturés en α, β et d'anhydride maléique, dans un solvant inerte tel que le benzène, le toluène, etc. Ensuite on chasse le solvant par distillation sous pression réduite au bain-marie, ajoute de la pyridine (env. 50 ml pour 0,1 mole de substance) et chauffe à reflux 24–36 heures. Il se produit alors, à la fois, une désacyloxylation et une déshydrogénation. On chasse ensuite sous pression réduite au bain-marie la pyridine et l'acide aliphatique formé par désacyloxylation (on peut vérifier le degré de la désacyloxylation par titrage de l'acide à côté de la pyridine dans le distillat). Le produit brut est purifié par recristallisation dans un solvant approprié (p. ex. ligroïne), par sublimation sous pression réduite (env. 110–180°/10 Torr) ou par distillation.

Les anhydrides phtaliques synthétisés par cette voie figurent au tableau V.

Tableau V. *Quelques anhydrides phtaliques substitués obtenus à partir d'énolacylates d'aldéhydes non saturés en α, β*

<i>Enolacylate</i>	<i>Anhydride phtalique substitué</i>	<i>Constantes/Rendement</i>
<i>crotonal</i> énolacétate	<i>anhydride phtalique</i>	F. 130,5–131°, subl. 105–115°/10 Torr. Recrist.: ligroïne/benzène. Litt. ¹⁶⁾ , F. 131,2°. Rendement: 68%. Acide: F. 204–206°/H ₂ O, déc. Litt. ¹⁷⁾ , F. 196–199°.
<i>aldéhyde tiglique</i> énolacétate	<i>anhydride méthyl-4-phtalique</i>	F. 92,5–93°, Eb. 140–142°/12 Torr, subl. 165–175°/10 Torr. Recrist.: ligroïne. Litt. ¹⁸⁾ , F. 92–93°. Rendement: 59,5%. Acide: F. 151–151,5°/H ₂ O. Litt. ¹⁹⁾ , F. 150,5°.
<i>méthyl-2-pentène-2-al</i> énolacétate	<i>anhydride diméthyl-3,5-phtalique</i>	F. 115,5–116°, subl. 120–130°/10 Torr. Recrist.: ligroïne. Litt. ¹⁹⁾ , F. 116°. Rendement: 64%. Acide: F. 182–183°/H ₂ O, déc. Litt. ²⁰⁾ , F. 183°.
<i>éthyl-2-hexène-2-al</i> a) énoacétate b) énoipropionate c) énoibutyrate	<i>anhydride diéthyl-3,5-phtalique</i>	F. 57,5°, Eb. 95–97°/0,05 Torr, subl. 160–170°/10 Torr. Recrist.: ligroïne. Rendement: a) 84% b) 76% c) 74%. Acide: F. 176–177°/H ₂ O, déc.

A partir de l'énolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al nous avons obtenu l'anhydride diéthyl-3,5-phtalique par d'autres procédés encore, également susceptibles d'être généralisés. Ainsi, on l'obtient par addition diénique à l'acide acétylènedicarboxylique, suivie de désacétoxylation par la pyridine et distillation du produit obtenu. Un autre

¹⁶⁾ E. VAN DE STADT, Z. physikal. Chem. 47, 359 (1902).

¹⁷⁾ W. BRAREN & E. BUCHNER, Ber. deutsch. chem. Ges. 34, 982 (1901).

¹⁸⁾ A. ESCHENMOSER & H. SCHINZ, Helv. 33, 171 (1950).

¹⁹⁾ G. T. MORGAN & E. A. COULSON, J. chem. Soc. 1929, 2551.

²⁰⁾ O. KRUBER & R. OBERKOBUSCH, Chem. Ber. 84, 826 (1951).

procédé consiste à remplacer dans la synthèse diénique à partir de l'énolacétate et l'anhydride maléique, la pyridine par l'acide acétique, en présence de Pd/charbon actif; au bout de deux heures de chauffage la désacyloxylation et la déshydrogénation sont complètes. Enfin, nous avons remplacé la pyridine par l'acétate de sodium et chauffé pendant quelques minutes à 140–160°, ensuite déshydrogéné par le soufre et distillé le produit obtenu.

f) *Dérivés d'anhydrides phthaliques substitués*. Afin de vérifier la structure des anhydrides phthaliques obtenus, nous les avons soumis aux transformations suivantes.

Par décarboxylation à température élevée avec un excès de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ²¹⁾, dont l'effet peut être amélioré par addition de poudre de Fe ou de Cu, on obtient des (poly)alcoyl-benzènes, oxydés par KMnO_4 ²²⁾ en acides benzène-(poly)carboxyliques correspondants. Leurs esters méthyliques résultent du traitement soit des acides par le diazométhane²³⁾, soit de leurs sels d'argent par le CH_3I dans le benzène²⁴⁾.

Lorsqu'on chauffe les acides phthaliques, en présence de poudre de Cu fraîchement préparée et d'eau, en tube scellé plusieurs heures à 200–250°, il se produit une hémidécarboxylation seulement²⁴⁾. On obtient ainsi des acides benzoïques substitués. Leur structure a été déterminée par oxydation permanganique en acides benzène-(poly)carboxyliques et estérification de ceux-ci par le diazométhane.

Par l'oxydation des anhydrides phthaliques par KMnO_4 ou l'acide nitrique, en tube scellé²⁵⁾, on parvient à des acides benzène-(poly)carboxyliques qui ont été identifiés à l'aide de leurs esters méthyliques.

Tableau VI. *Bandes d'absorption UV. de quelques anhydrides phthaliques substitués par des groupes alcoyles (solvant: heptane)*

Composé	Bande A	Bande B λ_{max} (log ϵ_{max})	Bande C
acide benzoïque ²⁶⁾	202 m μ (3,90)	228 m μ (4,00)	271 m μ (2,88) 279 (2,74)
anhydride phthalique	210,5 (4,58)	245 (3,74)	286 (3,38) 295 (3,44)
anhydride méthyl-4-phthalique	217 (4,63)	255 (3,72)	289 (3,29) 299 (3,38)
anhydride diméthyl-3, 5-phthalique . .	220 (4,60)	257,5 (3,70)	298,5 (3,47) 310 (3,56)
anhydride diéthyl-3, 5-phthalique . . .	221 (4,63)	259 (3,75)	299 (3,49) 310 (3,55)
anhydride diméthyl-4, 5-phthalique . .	222 (4,60)	263 (3,64)	289 (3,23) 300 (3,17)

²¹⁾ C. MARIGNAC, Liebigs Ann. Chem. 42, 215 (1842); E. MITSCHERLICH, *ibid.* 9, 39 (1834).

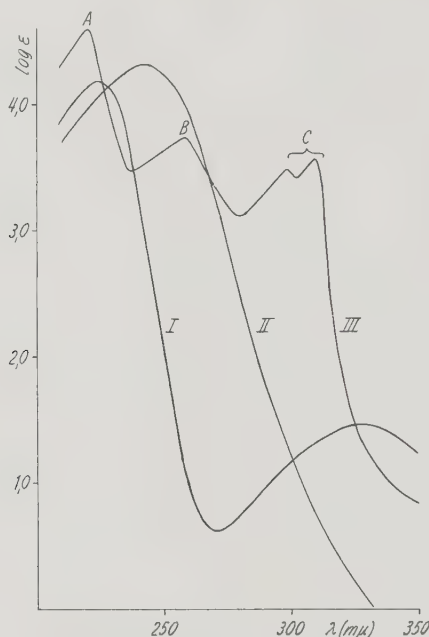
²²⁾ F. ULLMANN & J. B. UZBACHIAN, Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 1797 (1903); G. M. BENNETT & R. L. WAIN, J. chem. Soc. 1936, 1108; J. M. VAN DER ZANDEN & G. DE VRIES, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 67, 998 (1948).

²³⁾ L. I. SMITH & G. D. BYRKIT, J. Amer. chem. Soc. 55, 4305 (1933); A. W. SCHRECKER & J. L. HARTWELL, *ibid.* 74, 5676 (1952); K. ALDER & O. ACKERMANN, Chem. Ber. 87, 1567 (1954); F. GONZALEZ-SANCHEZ, Combustibles (Zaragoza) 16, 3, 15 (1956).

²⁴⁾ E. D. PARKER & L. A. GOLDBLATT, J. Amer. chem. Soc. 72, 2151 (1950).

²⁵⁾ M. FREUND & K. FLEISCHER, Liebigs Ann. Chem. 471, 14 (1916); K. ALDER & W. VOGT, *ibid.* 571, 137 (1951); K. ALDER & O. ACKERMANN, Chem. Ber. 87, 1567 (1954).

g) *Spectres d'absorption UV. d'anhydrides phthaliques substitués.* Les anhydrides phthaliques possèdent dans l'UV. un spectre d'absorption caractérisé par 3 bandes d'absorption (dont l'une est double), que nous désignerons, par analogie avec les bandes observées et désignées par MOSER & KOHLENBERG²⁶⁾, dans le cas des acides benzoïques substitués, par A, B et C. La bande C est considérée comme une seule bande, dédoublée par une structure fine (v. tableau VI et la fig.).



Spectres d'absorption UV. (spectrophotomètre BECKMAN DU)

Solvant: heptane

I: Ethyl-2-hexène-2-al

II: Enolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al

III: Anhydride diéthyl-3,5-phthalique

Partie expérimentale²⁷⁾

I. Aldéhydes et cétones de départ

Crotonal. Le produit technique a été purifié par entraînement de l'eau par dist. azéotropique, secoué 24 h avec CuSO_4 anhydre, distillé sur colonne VIGREUX en présence d'hydroquinone et de Na_2CO_3 anhydre, dans un courant d'azote, et finalement rectifié sur colonne WIDMER. Eb. $103^\circ/734$ Torr, $d_4^{20} = 0,8531$, $n_D^{20} = 1,4358$.

Hydrogénation catalytique en butanal: env. 0,2 g de crotonal sont hydrogénés sur Pd/charbon actif à 5% (BAKER), dans de l'ac. acétique, à température et pression ordinaires. Ensuite on ajoute 10 ml H_2O , neutralise par Na_2CO_3 , extrait à l'éther, sèche sur Na_2SO_4 et chasse l'éther par dist. Le résidu est transformé en dinitro-2,4-phénylhydrazone, qui a été recristall. dans de l'éthanol: F. 123° ; litt.²⁸⁾, F. 122° . F. du mélange avec le dérivé correspondant du butanal, sans dépression.

²⁶⁾ C. M. MOSER & A. I. KOHLENBERG, J. chem. Soc. 1951, 804.

²⁷⁾ Les F. ont été déterminés sur bloc KOFLER et sont corrigés.

²⁸⁾ C. F. H. ALLEN, J. Amer. chem. Soc. 52, 2955 (1930).

Aldéhyde tiglique. Le produit «pract.» de la maison EASTMAN KODAK Co. a été secoué 24 h avec CaCl_2 et distillé plusieurs fois sur colonne WIDMER. Eb. $61,5\text{--}62^\circ/108$ Torr, $d_4^{21} = 0,8702$, $n_D^{21} = 1,4471$.

Méthyl-2-pentène-2-al. Préparé à partir du propanal selon HÄUSERMANN²⁹). On secoue 24 h avec CaCl_2 et distille plusieurs fois sur colonne WIDMER. Eb. $35,5^\circ/15$ Torr, $d_4^{20} = 0,8540$, $n_D^{20} = 1,4456$.

L'hydrogénation catalytique (même procédé que dans le cas du crotonal) conduit au méthyl-2-pentanal, identifié par sa dinitro-2,4-phénylhydrazone, F. $101,5\text{--}102,5^\circ/\text{éthanol}$. Litt. ³⁰), F. $102\text{--}103^\circ$.

Ethyl-2-hexène-2-al. Préparé à partir du butanal selon HÄUSERMANN²⁹). Purification: a) Chauffer à reflux 20 min: 20 g de semicarbazone de l'éthyl-2-hexène-2-al (F. $154^\circ/\text{éthanol}$ à 50%) et 200 ml d'ac. sulfurique à 20%. Extraire à l'éther et distiller sur colonne WIDMER. – b) Secouer 24 h avec CaCl_2 et rectifier ensuite sur colonne WIDMER. Eb. $65^\circ/15$ Torr, $d_4^{20} = 0,8534$, $n_D^{20} = 1,4548$.

L'hydrogénation catalytique (même procédé que dans le cas du crotonal) conduit à l'éthyl-2-hexanal, identifié par sa dinitro-2,4-phénylhydrazone, F. $119,5\text{--}120^\circ/\text{éthanol}$. Litt. ³¹), F. 117 à $118,5^\circ$.

*Ethyl-5-nonène-3-one-2*³²). Faire tomber goutte à goutte, durant 1,5 h, 193 g (1,5 mole) d'éthyl-2-hexanal dans 350 g (6 moles) d'acétone contenant quelques gouttes d'une solution alcoolique de thymolphthaléine. Ajouter simultanément une solution de NaOH à 10%, de façon à avoir constamment un milieu alcalin. Chauffer à reflux sous bonne agitation durant l'introduction de l'aldéhyde et ensuite encore pendant 18 h. Laisser refroidir et acidifier au Congo par H_2SO_4 2N, décanter, distiller la couche supérieure sur colonne VIGREUX et rectifier finalement sur colonne WIDMER. Eb. $104^\circ/12$ Torr, $d_4^{22} = 0,8416$, $n_D^{22} = 1,4511$. Rdt 184 g (73%).

Ethyl-5-nonadiène-3,5-one-2. Obtenu par condensation de l'éthyl-2-hexène-2-al avec l'acétone, selon le procédé appliqué dans le cas de l'éthyl-5-nonène-3-one-2. Eb. $117,5^\circ/12$ Torr, $d_4^{22} = 0,8812$, $n_D^{22} = 1,5058$. Rdt 71%.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ Calc. C 79,46 H 10,91% Tr. C 79,23 H 10,81%

II. Dérivés O-acylés des aldéhydes et cétones

Acétoxy-1-butadiène-1,3 (énolacétate du crotonal)³). Chauffer 5 h à reflux 105 g (1,5 mole) de crotonal, 230 g (2,25 moles) d'anhydride acétique et 100 g d'acétate de sodium. Laisser refroidir et introduire le mélange réactionnel dans 500 ml H_2O , agiter et séparer la couche huileuse. Distiller sur colonne VIGREUX et ensuite rectifier sur colonne WIDMER. Eb. $57,8^\circ/40$ Torr, $d_4^{20} = 0,9508$, $n_D^{20} = 1,4622$. Rdt 59 g (35%). Se polymérise spontanément, en tube scellé, en quelques mois.

Acétoxy-1-méthyl-2-butadiène-1,3 (énolacétate de l'aldéhyde tiglique). Chauffer 4,5 h à reflux 84 g (1 mole) d'aldéhyde tiglique, 143 g (1,4 mole) d'anhydride acétique et 70 g d'acétate de sodium. Laisser refroidir et introduire le mélange réactionnel dans 200 ml H_2O et 50 g de glace. Séparer les deux couches et neutraliser la couche huileuse par une solution de Na_2CO_3 . Extraire à l'éther, sécher sur Na_2SO_4 , chasser l'éther par distillation et fractionner le résidu sur colonne VIGREUX. Eb. $94\text{--}94,5^\circ/100$ Torr, $d_4^{23} = 0,9452$, $n_D^{23} = 1,4679$. Rdt 13,5 g (10,8%; on retrouve 56 g ou 67% d'aldéhyde inchangé). Se polymérise spontanément, en tube scellé, en quelques mois.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$ Calc. C 66,64 H 7,99% Tr. C 66,74 H 7,91%

Acétoxy-1-méthyl-2-pentadiène-1,3 (énolacétate du méthyl-2-pentène-2-al). Chauffer 2,5 h à reflux 19,6 g (0,2 mole) de méthyl-2-pentène-2-al, 41 g (0,4 mole) d'anhydride acétique et 0,2 g d'ac. p-toluènesulfonique. Ensuite distiller sur colonne VIGREUX et rectifier sur colonne WIDMER. Eb. $82^\circ/20$ Torr, $d_4^{22} = 0,9562$, $n_D^{22} = 1,4778$. Rdt 14 g (50%).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ Calc. C 68,54 H 8,63% Tr. C 68,50 H 8,74%

²⁹) M. HÄUSERMANN, *Helv.* 34, 1482 (1951).

³⁰) M. HÄUSERMANN, *Helv.* 34, 1211 (1951).

³¹) E. P. GOLDBERG & H. R. NACE, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 359 (1955).

³²) CARBIDE & CARBON CHEMICALS CORP., br. français 786734 (*Chem. Zbl.* 1936 I, 1509).

Acétoxy-1-éthyl-2-hexadiène-1,3 (énolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al)³³. — a) Chauffer 8,5 h à reflux 126 g (1 mole) d'éthyl-2-hexène-2-al, 255 g (2,5 moles) d'anhydride acétique et 1 g d'ac. p-toluènesulfonique. Séparation brute du mélange réactionnel par distillation sur colonne VIGREUX et rectification sur colonne WIDMER. Rdt 126 g (75%). — b) Chauffer 30 min à reflux 63 g (0,5 mole) d'aldéhyde, 102 g (1 mole) d'anhydride acétique et 0,3 ml H₂SO₄ conc. Distiller sur colonne VIGREUX et rectifier sur colonne WIDMER. Rdt 69 g ou 82%. — c) Chauffer 3 h à reflux 63 g (0,5 mole) d'aldéhyde, 153 g (1,5 mole) d'anhydride acétique et 49 g d'acétate de potassium. Refroidir et introduire le mélange dans 500 ml H₂O, décanner et distiller la couche huileuse sur colonne VIGREUX et rectifier ensuite sur colonne WIDMER. Rdt 40 g (48%). — d) Chauffer 1 h à reflux 23 g (0,1 mole) de diacétoxy-1,1-éthyl-2-hexène-2, 20 g (0,2 mole) d'anhydride acétique et 0,4 g d'ac. p-toluènesulfonique. Séparation de l'énolacétate par distillation. Rdt 13,5 g (80%). — e) Chauffer 1,5 h à ébullition 63 g (0,5 mole) d'aldéhyde, 62,5 g (0,625 mole, excès 25%) d'acétate d'isopropényle et 0,6 g d'ac. p-toluènesulfonique. Le ballon est muni d'une colonne VIGREUX de 35 cm et l'acétone est chassée, au fur et à mesure de sa formation, par distillation. Ensuite distiller sur colonne VIGREUX et rectifier sur colonne WIDMER. Rdt 78 g (93%). Eb. 86,5–87°/9 Torr, $d_4^{21} = 0,9148$, $n_D^{21} = 1,4778$.

Propionyxy-1-éthyl-2-hexadiène-1,3. Chauffer 45 min à reflux 63 g (0,5 mole) d'aldéhyde, 130 g (1 mole) d'anhydride propionique et 0,6 ml H₂SO₄ conc. Distiller sur colonne VIGREUX et rectifier sur colonne WIDMER. Eb. 104,5–105°/13 Torr, $d_4^{20} = 0,9021$, $n_D^{20} = 1,4760$. Rdt 65 g (71,5%).

C₁₁H₁₈O₂ Calc. C 72,49 H 9,96% Tr. C 72,43 H 9,92%

Butyroyxy-1-éthyl-2-hexadiène-1,3. Chauffer 1,5 h à reflux 57 g (0,45 mole) d'aldéhyde, 142 g (0,9 mole) d'anhydride butyrique et 1 g d'ac. p-toluènesulfonique. Distiller sur colonne VIGREUX et rectifier sur colonne WIDMER. Eb. 119,5–120°/13 Torr, $d_4^{20} = 0,9019$, $n_D^{20} = 1,4716$. Rdt 60 g (68%).

C₁₂H₂₀O₂ Calc. C 73,43 H 10,27% Tr. C 73,71 H 10,39%

Enolacétate de l'éthyl-5-nonène-3-one-2. Chauffer 4 h à reflux 42 g (0,25 mole) de cétone, 51 g (0,5 mole) d'anhydride acétique et 0,7 g d'ac. p-toluènesulfonique. Séparation du produit par distillation. Eb. 126–127°/12 Torr, $d_4^{22,5} = 0,9002$, $n_D^{22,5} = 1,4752$. Rdt 21 g (40%).

C₁₃H₂₂O₂ Calc. C 74,24 H 10,54% Tr. C 74,13 H 10,58%

Enolacétate de l'éthyl-5-nonadiène-3,5-one-2. Chauffer 8,5 h à reflux 41,5 g (0,25 mole) de cétone, 128 g (1,25 mole) d'anhydride acétique et 1 g d'ac. p-toluènesulfonique. Distiller et rectifier sur colonne VIGREUX. Eb. 139–140°/13 Torr, $d_4^{22} = 0,9261$, $n_D^{22} = 1,5190$. Rdt 14 g (27%).

C₁₃H₂₀O₂ Calc. C 74,96 H 9,68% Tr. C 74,99 H 9,75%

Diacétoxy-1,1-éthyl-2-hexène-2. Chauffer 1 h à reflux 51 g (0,4 mole) d'aldéhyde, 245 g (2,4 moles) d'anhydride acétique et 0,1 g d'ac. p-toluènesulfonique. Ensuite distiller sur colonne VIGREUX et rectifier sur colonne WIDMER. Eb. 119–120°/14 Torr, $d_4^{21} = 0,9803$, $n_D^{21} = 1,4460$. Rdt 33 g (36,5%).

C₁₂H₂₀O₄ Calc. C 63,13 H 8,83% Tr. C 63,30 H 8,81%

Dimère de l'énolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al. Chauffer 24 h, en tube scellé, à 180° 16,8 g (0,1 mole) d'énolacétate et 0,4 g d'hydroquinone. Séparation par distillation et rectification sur colonne VIGREUX. Eb. 125–126°/0,1 Torr, $d_4^{21} = 1,0012$, $n_D^{21} = 1,4828$. Rdt 4,7 g (28%).

C₂₀H₃₂O₄ Calc. C 71,39 H 9,56% Tr. C 71,42 H 9,63%

III. Anhydrides phthaliques (substitués)

Anhydride phthalique. Chauffer 1,5 h à reflux 16,8 g (0,15 mole) d'énolacétate du crotonal, 14,7 g (0,15 mole) d'anhydride maléique et 0,2 g d'hydroquinone dans 60 ml de toluène anhydre. Chasser le solvant par distillation sous pression réduite et chauffer le résidu 30 h à reflux avec 75 ml de pyridine. Chasser la partie volatile sous pression réduite au bain-marie. Sublimier le résidu

³³) LONZA A.G. (A. PERRET & A. V. BEZARD), br. suisse 313998 (Chem. Zbl. 1957, 6280).

(105–115°/10 Torr) ou le recrystalliser dans un mélange de 2/3 ligroïne et 1/3 benzène. F. 130,5–131°. Rdt 15,1 g (68%).

$C_8H_4O_3$ Calc. C 64,87 H 2,72% Tr. C 64,75 H 2,76%

L'ac. phtalique est obtenu en chauffant 15 min à reflux l'anhydride phtalique dans une solution aqueuse de KOH. Acidifier par HCl 2N, essorer et recrystalliser dans H_2O . F. 204–206° (déc.). Conduit par méthylation avec le diazométhane au phtalate de méthyle: Eb. 151–152°/13 Torr, $d_4^{21} = 1,1900$, $n_D^{21} = 1,5158$. Litt., Eb. 163,2–163,5°/20 Torr ³⁴⁾, $n_D^{25} = 1,5135$ ³⁴⁾, $d_4^{20,7} = 1,1905$ ³⁵⁾. – L'ac. benzoïque résulte d'une décarboxylation partielle. Chauffer 5 h, en tube scellé, à 232° 2,5 g d'ac. phtalique, 3,0 g de poudre de Cu fraîchement préparée et 12 ml H_2O . Extraire avec 40 ml NaOH à 10%, filtrer et acidifier par HCl 2N. Essorer et recrystalliser dans H_2O . F. 122°. Rdt 0,99 g (54%). Conduit par méthylation avec le diazométhane au benzoate de méthyle: Eb. 82°/14 Torr, $d_4^{21} = 1,0868$, $n_D^{21} = 1,5180$. Litt. ³⁶⁾, Eb. 83°/11 Torr, $d_4^{16} = 1,0905$.

Anhydride méthyl-4-phtalique. Chauffer 1,5 h à reflux 6,8 g (0,054 mole) d'énolacétate de l'aldéhyde tiglique, 5,3 g (0,054 mole) d'anhydride maléique et 50 ml de benzène anhydre. Chasser le solvant par distillation sous pression réduite, ajouter 50 ml de pyridine et chauffer à reflux 40 h. Chasser la partie volatile par distillation sous pression réduite. Le résidu est distillé et purifié par sublimation ou recrystallisation dans la ligroïne. Eb. 140–142°/12 Torr, subl. 165–175°/10 Torr, F. 92,5–93°. Rdt 5,2 g (59,5%).

$C_9H_6O_3$ Calc. C 66,67 H 3,73% Tr. C 66,62 H 3,79%

Acide méthyl-4-phtalique: F. 151–151,5°/ H_2O . Conduit par décarboxylation au toluène: chauffer dans un ballon en pyrex 4,2 g d'acide méthyl-4-phtalique, 12,6 g $Ca(OH)_2$ et 4,2 g de poudre de Fe. Extraire le distillat à l'éther, sécher sur Na_2SO_4 et distiller sur colonne VIGREUX. Eb. 109–110°/732 Torr, $d_4^{21} = 0,8802$. Rdt 1,2 g (56%). Conduit à l'acide benzoïque par oxydation: chauffer 8 h à 95° 1,2 g de toluène et 30 ml H_2O . Introduire, en 6 portions, 4,15 g $KMnO_4$. Filtrer et laver le précipité avec 25 ml H_2O bouillante, acidifier par HCl 2N. Essorer et recrystalliser dans H_2O . F. 122°. Rdt 0,75 g (47%).

Par oxydation de l'anhydride méthyl-4-phtalique par $KMnO_4$, on obtient le tricarboxy-1,2,4-benzène. Conduit par méthylation avec le diazométhane au triméthylester du tricarboxy-1,2,4-benzène: Eb. 190–191°/10 Torr, F. –13,5 à –13°. Litt. ³⁷⁾, Eb. 194°/12 Torr, F. –13°.

Anhydride diméthyl-3,5-phtalique. Chauffer 3 h à reflux 12,6 g (0,09 mole) d'énolacétate du méthyl-2-pentène-2-al, 8,8 g (0,09 mole) d'anhydride maléique et 30 ml de benzène. Chasser le solvant par distillation. Ajouter 40 ml de pyridine et chauffer 48 h à reflux. Chasser la partie volatile sous pression réduite et purifier le produit par sublimation (120–130°/10 Torr) ou par recrystallisation dans la ligroïne. F. 115,5–116°. Rdt 10,1 g (64%).

$C_{10}H_8O_3$ Calc. C 68,18 H 4,58% Tr. C 68,21 H 4,56%

Acide diméthyl-3,5-phtalique: F. 182–183° (déc.)/ H_2O . Conduit par décarboxylation au diméthyl-1,3-benzène: Eb. 77–78°/100 Torr, $d_4^{20} = 0,8648$, $n_D^{20} = 1,4986$. Ce diméthylbenzène est oxydé par $KMnO_4$ en acide isophtalique (F. 348–349°) qui fournit, par estérification avec le diazométhane, l'isophtalate de méthyle. F. 67,5–68°/ CH_3OH . Litt. ³⁴⁾, F. 67,8–68,3°.

Le tétracarboxy-1,2,3,5-benzène est obtenu par chauffage 16 h, en tube scellé, à 140° de 0,4 g d'anhydride diméthyl-3,5-phtalique et 1,2 ml d'acide nitrique ($d = 1,4$). Recrystalliser dans HCl dil. F. 258–262° (déc.). Rdt 0,23 g (40%). Conduit à l'ester tétraméthylque par estérification avec le diazométhane: F. 115–116°/ CH_3OH . Litt. ³⁴⁾, F. 115,6–116,4°.

Anhydride diéthyl-3,5-phtalique. – a) Chauffer 4 h à reflux 16,8 g (0,1 mole) d'énolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al, 9,8 g (0,1 mole) d'anhydride maléique et 50 ml de benzène. Chasser le solvant par distillation, ajouter 40 ml de pyridine et chauffer 18 h à reflux. Chasser la partie volatile par distillation sous pression réduite. Purifier le produit, soit par distillation ou sublimation, soit

³⁴⁾ F. GONZALEZ-SANCHEZ, Combustibles [ZARAGOZA] 16, 15, 76 (1956).

³⁵⁾ K. v. AUWERS & A. HEINZE, Ber. deutsch. chem. Ges. 52, 584 (1919).

³⁶⁾ K. v. AUWERS & F. EISENLOHR, J. prakt. Chem. [2] 84, 24 (1911).

³⁷⁾ R. WEGSCHEIDER, Mh. Chem. 31, 1277, 1284 (1910); R. M. MARTIN, Bull. Soc. chim. Belgique 59, 83 (1950).

par recristallisation dans la ligroïne. Eb. 95–97°/0,05 Torr, subl. 160–170°/10 Torr, F. 57,5°. Rdt 17,1 g (84%). Lorsqu'on remplace l'énolacétate par l'énolpropionate, le rendement s'élève à 76%, et dans le cas de l'énolbutyrate, à 74%.

$C_{12}H_{12}O_3$ Calc. C 70,57 H 5,93% Tr. C 70,62 H 5,98%

b) Chauffer 5 h à reflux 16,8 g (0,1 mole) d'énolacétate, 11,4 g (0,1 mole) d'acide acétylène-dicarboxylique et 50 ml de toluène. Chasser le solvant et chauffer 15 h à reflux dans 50 ml de pyridine. Chasser la partie volatile sous pression réduite et distiller le résidu. Rdt 11,4 g (56%). – c) Chauffer 4 h à reflux 16,8 g (0,1 mole) d'énolacétate, 9,8 g (0,1 mole) d'anhydride maléique et 50 ml de benzène. Chasser le solvant, ajouter 5 g d'acétate de sodium anhydre et chauffer 3–4 min à 155–165°. Distiller ensuite à la pompe à huile. Rdt 13,2 g (65%). – d) Chauffer 4 h à reflux 16,8 g (0,1 mole) d'énolacétate, 9,8 g d'anhydride maléique et 50 ml de benzène. Chasser le solvant et ajouter 1 g Pd/charbon actif à 5% (BAKER) et 60 ml d'acide acétique. Chauffer 2 h à reflux. Rdt 14,5 g (71%).

Acide diéthyl-3,5-phtalique: F. 176–177° (déc.)/H₂O. Conduit au diéthyl-1,3-benzène (Eb. 63°/13 Torr, $d_4^{21} = 0,8640$, $n_D^{21} = 1,4958$) par décarboxylation avec Ca(OH)₂. Ce diéthylbenzène donne, par oxydation avec KMnO₄, l'acide isophtalique et ce dernier, par estérification avec le diazométhane, l'isophtalate de méthyle: F. 67,5–68°. Litt.³⁴⁾, 67,8–68,3°.

Le tétracarboxy-1,2,3,5-benzène est obtenu par chauffage 16 h à 140°, en tube scellé, de 0,4 g d'anhydride diéthyl-3,5-phtalique et 1,2 ml d'acide nitrique ($d = 1,4$). Recristalliser dans HCl, dil. F. 258–262°. Rdt 0,22 g (44%). Ester tétraméthylque: F. 115–116°/CH₃OH. Litt.³⁴⁾, F. 115,6–116,4°.

Anhydride diméthyl-4,5-phtalique. Dissoudre 12 g (0,12 mole) d'anhydride maléique dans 225 ml de benzène. Introduire 13 g (0,16 mole) de diméthyl-2,3-butadiène-1,3 et chauffer 1 h à reflux. Chasser le solvant sous pression réduite et recristalliser le résidu dans la ligroïne. Dshydrogéner ensuite 10 g de produit par chauffage à 200–260°, en présence de 4 g S. Recristalliser dans le toluène. F. 208,5–209°. Rdt 7,1 g (72%).

$C_{10}H_8O_3$ Calc. C 68,18 H 4,58% Tr. C 68,28 H 4,52%

Acide diméthyl-4,5-phtalique: F. 196–198°(déc.)/H₂O. Conduit par décarboxylation avec Ca(OH)₂ au diméthyl-1,2-benzène (Eb. 82–83°/102 Torr, $d_4^{21} = 0,8800$, $n_D^{21} = 1,5060$). Ce dernier donne par oxydation avec le KMnO₄ l'acide phtalique, transformé par estérification avec le diazométhane en phtalate de méthyle: Eb. 150–151°/12 Torr, $d_4^{21} = 1,1900$. Litt.³⁵⁾, $d_4^{20,7} = 1,1905$.

L'acide diméthyl-3,4-benzoïque est obtenu par décarboxylation partielle de l'acide diméthyl-4,5-phtalique, en présence de poudre de Cu, par chauffage de 4 h en tube scellé à 230–240°. F. 164–165°/éthanol. Conduit par oxydation avec le KMnO₄ au tricarboxy-1,2,4-benzène (F. 233–236°, déc.), estérifié en l'ester triméthylque correspondant: Eb. 192–193°/13 Torr, F. –13,5 à –13°. Litt.³⁷⁾, Eb. 194°/12 Torr.

Le tétracarboxy-1,2,4,5-benzène résulte de l'oxydation de l'anhydride diméthyl-4,5-phtalique par l'acide nitrique ($d = 1,4$). F. 274–276°(déc.)/H₂O. Ester tétraméthylque: F. 143–144°/CH₃OH. Litt.³⁴⁾, F. 143,6–144,4°.

RÉSUMÉ

1. La préparation, les spectres d'absorption UV. et le comportement à l'hydrogénation catalytique de plusieurs composés diéniques conjugués, obtenus par acylation de la forme énolique d'aldéhydes et cétones non saturés en α, β , ont été étudiés.

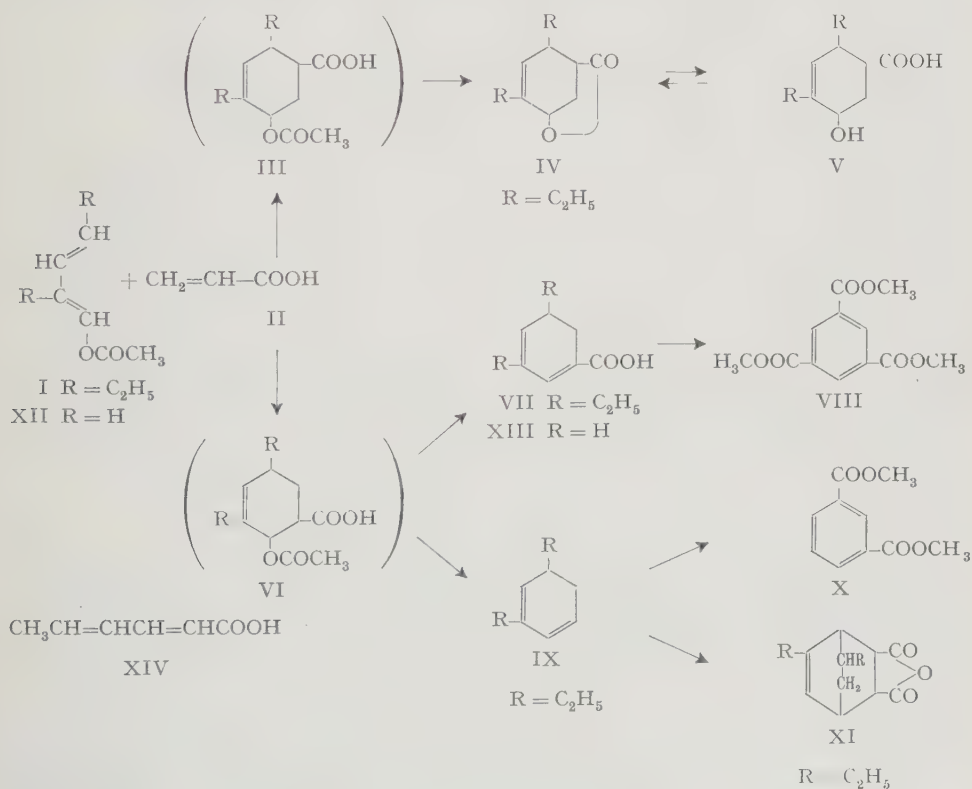
2. L'addition d'anhydride maléique aux émolacylates diéniques, suivie d'une désacyloxylation et dshydrogénation des produits d'addition, constitue une méthode générale de synthèse d'anhydrides phtaliques substitués.

Etude de quelques produits d'addition de l'énolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al

Dans une publication précédente¹⁾, nous avons décrit les composés d'addition résultant de la synthèse diénique entre quelques énoylacétates d'aldéhydes non saturés en α , β et l'anhydride maléique, et leur évolution sous l'action de divers procédés de désacyloxylation, ainsi que leur déshydrogénation.

Dans ce mémoire, nous étudierons plus particulièrement l'action, sur l'énolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al (I), des philodiènes suivants: l'acide acrylique (II), l'acroléine (et le diacétate de son hydrate) et le crotonal comme représentant d'aldéhydes non saturés en α , β , ainsi que les maléate et fumarate de méthyle.

a) *Acide acrylique (II) et I.* Lorsqu'on chauffe à reflux 12h des quantités équimolaires de I et II dans le toluène comme solvant, on obtient un mélange des composés suivants: l'ester interne de l'acide diéthyl-2,4-hydroxy-5-tétrahydro-1,2,5,6-ben-



¹⁾ P. Y. BLANC, *Helv.* 44, 1, (1961).

zoïque (IV), l'acide diéthyl-3,5-dihydro-2,3-benzoïque (VII) et le diéthyl-1,3-cyclohexadiène-2,4 (IX).

Les acides tétrahydrobenzoïques III et VI, qui résultent d'une synthèse diénique où I agit comme diène et II comme philodiène, n'ont pas été isolés, mais semblent jouer le rôle de produits intermédiaires.

Le composé IV donne par hydrolyse un hydroxyacide cyclénique V à une fonction acide, facilement titrable, et deux hydrogènes actifs, déterminés selon ZEREWITINOFF. Sous l'action de l'anhydride acétique, V est aisément lactonisé avec régénération de IV. Nous pouvons en conclure²⁾ que dans le composé V les groupements acide et alcool sont vraisemblablement fixés sur le cycle dans les positions indiquées et que IV est une γ -lactone. Car avec des modèles selon STUART on voit qu'une lactonisation ne pourrait pas avoir lieu si les groupements fonctionnels qui y participent se trouvaient en position β l'un par rapport à l'autre (COOH et OH en position «ortho» sur le cycle). En outre, une β -lactonisation n'a pas été observée dans le cas des acides hydroxylés possédant un cycle hydroaromatique, tandis que la littérature donne plusieurs exemples de la formation de γ -lactones de ce type³⁾.

La structure du composé VII a été établie de la façon suivante: par déshydrogénation au soufre VII conduit à l'acide diéthyl-3,5-benzoïque⁴⁾ qui par oxidation donne l'acide trisémique et finalement, par estérification par le diazométhane, l'ester triméthylrique correspondant VIII.

Le composé IX, troisième constituant du mélange réactionnel, résulte d'une décarboxylation et d'une désacétoxylation de VI. En effet, on observe déjà pendant le chauffage à reflux la formation de CO₂. La présence de deux doubles liaisons en conjugaison dans le composé IX a été mise en évidence par le fait que, d'une part, il y a formation d'un produit d'addition avec l'anhydride maléique (XI) et, d'autre part, que le spectre d'absorption UV. présente un maximum vers 260 m μ (caractéristique pour les cyclohexadiènes conjugués⁵⁾). La déshydrogénation de IX conduit au diéthyl-1,3-benzène. L'oxydation permanganique et l'estérification de l'acide formé donne finalement l'isophthalate de méthyle (X). IX n'est pas décrit dans la littérature; on y trouve, par contre, la description de deux autres diéthyl-cyclohexadiènes⁶⁾.

Lorsqu'on fait agir l'acide acrylique sur l'énolacétate du crotonal (XII), on n'observe pas de décarboxylation comme dans le cas précédent. Par contre, on obtient entre autre l'acide dihydro-2,3-benzoïque (XIII)⁷⁾. Ce dernier résulte, comme le composé VII, d'une désacétoxylation du produit normal d'addition, et se transforme facilement en acide benzoïque par chauffage à ébullition prolongée avec l'eau.

²⁾ O. WICHTERLE & M. HUDLICKY, Coll. Trav. chim. Tchécosl. 12, 564 (1947).

³⁾ O. ASCHAN, Liebigs Ann. Chem. 271, 249 (1892); W. H. PERKIN & G. TATTERSALL, J. chem. Soc. 91, 488 (1907); W. H. PERKIN & G. TATTERSALL, *ibid.* 95, 187 (1909); A. V. BAEYER, Liebigs Ann. Chem. 266, 191 (1891).

⁴⁾ H. R. SNYDER, R. R. ADAMS & A. V. MCINTOSH, J. Amer. chem. Soc. 63, 3280 (1941).

⁵⁾ A. E. GILLAM & E. S. STERN, Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry, p. 98, Londres 1957.

⁶⁾ E. E. BLAISE & M. MAIRE, Bull. Soc. chim. France [4], 3, 420 (1908); G. F. WOODS & R. E. PLAPINGER, J. Amer. chem. Soc. 73, 5603 (1951); G. G. HENDERSON & R. BOYD, J. chem. Soc. 99, 2161 (1911).

⁷⁾ A. EICHENGRÜN & A. EINHORN, Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 2886 (1890); A. EINHORN, *ibid.* 26, 454 (1893); A. D. PETROV & A. V. KULIKOVA, Chem. Abstr. 47, 5905i (1953).

Le composé VI, ne possédant qu'une double liaison isolée, ne présente aucun maximum d'absorption UV. entre 215 $m\mu$ et 350 $m\mu$. A titre de comparaison, nous avons examiné deux autres cyclohexènes: le carboxy-1-triméthyl-3, 4, 6-cyclohexène-3⁸⁾ et le carboxy-1-diméthyl-3,4-hydroxy-1-cyclohexène-3⁸⁾. Aucun maximum d'absorption n'a été observé dans cette région.

Les acides dihydrobenzoïques VII et XIII sont caractérisés par deux doubles liaisons conjuguées entre elles et avec une fonction carboxyle. Il en résulte un maximum d'absorption UV. qui, par rapport à celui des cyclohexadiènes-1,3 correspondants, est déplacé d'environ 30 $m\mu$ vers le visible sous l'effet de la fonction acide. L'écart entre l'emplacement du max. d'absorption du cyclohexadiène-1,3 ($\lambda_{\max.} = 256,5 m\mu$) et celui de l'hexadiène-2,4 ($\lambda_{\max.} = 227 m\mu$) est environ 30 $m\mu$ et peut être attribué à l'effet de cyclisation. Dans le cas de l'acide sorbique (XIV) nous rencontrons un exemple d'un composé non cyclique, mais possédant comme VII et XIII deux doubles liaisons et une fonction carboxyle en conjugaison. Son max. d'absorption se situe à 261 $m\mu$. Si l'on tient compte de l'effet de cyclisation, le composé cyclique correspondant devrait posséder un max. vers 291 $m\mu$. En effet, nous observons chez XIII un max. à 290 $m\mu$.

Les bandes d'absorption dans l'UV. des différents composés que nous avons examinés sont énumérés au tableau I. Comme autre terme de comparaison, nous y avons ajouté encore l'acide méthyl-2-dihydro-2,3-benzoïque⁹⁾.

Tableau I. Bandes d'absorption UV. de quelques composés diéniques et aromatiques (spectrophotomètre BECKMAN DU)

Composé	$\lambda_{\max}$ en $m\mu$ ($\log \epsilon_{\max}$)				Solvant
hexadiène-2,4 ¹⁰⁾	227	(4,35)			hexane
cyclohexadiène-1,3 ¹¹⁾	256,5	(3,90)			hexane
diéthyl-1, 3-cyclohexadiène-2,4	260	(3,63)			heptane
diéthyl-1, 3-benzène	272	(2,33)	268	(2,26)	heptane
	264	(2,37)	258	(2,25)	
acide sorbique ¹²⁾	261	(4,41)			hexane
acide dihydro-2,3-benzoïque	290	(3,76)			heptane
acide méthyl-2-dihydro-2,3-benzoïque	293	(3,62)			heptane
acide diéthyl-3,5-dihydro-2,3-benzoïque	299	(3,50)			heptane
acide benzoïque	284	(2,96)	275	(3,02)	heptane
	231,5	(4,09)			
acide diéthyl-3,5-benzoïque	295	(3,22)	286	(3,26)	heptane
	238	(4,16)			

b) Acroléine (XV), diacétate d'allylidène (XVIII) et crotonal (XXI) resp., et I. La synthèse diénique entre I et les aldéhydes non saturés en α , β conduit aux tétrahydrobenzaldéhydes substitués. Ces derniers doivent donner, par élimination d'une molécule d'acide acétique, les dihydrobenzaldéhydes correspondants. A titre d'exemples,

⁸⁾ J. MONNIN, Helv. 41, 2112 (1958).

⁹⁾ P. Y. BLANC, Helv. 41, 625 (1958).

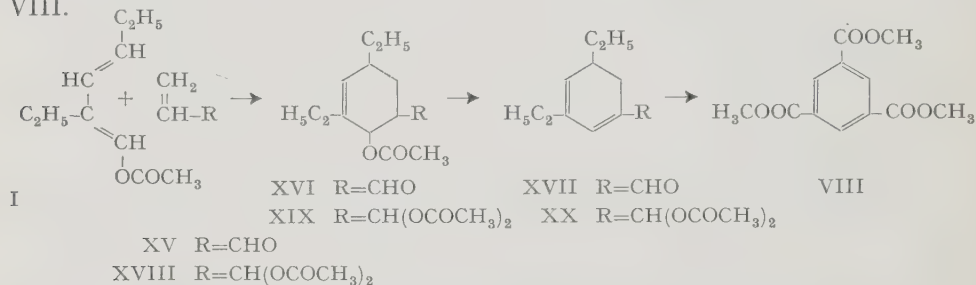
¹⁰⁾ H. BOOKER, L. K. EVANS & A. E. GILLAM, J. chem. Soc. 1940, 1453.

¹¹⁾ V. HENRI & L. W. PICKETT, J. chem. Physics 7, 439 (1939).

¹²⁾ K. W. HAUSSEER, R. KUHN, A. SMAKULA & M. HOFFER, Z. physikal. Chem. B 29, 371 (1935).

nous avons choisi les philodiènes suivants: l'acroléine (XV), le diacétate d'allylidène (XVIII) et le crotonal (XXI). Les composants sont chauffés, en quantités équimolaires ou avec un excès de philodiène, pendant plusieurs heures à 140-180°. La séparation du mélange réactionnel s'effectue par distillation. Nous avons régulièrement isolé, à côté du produit normal de synthèse diénique (composé acétoxylé), le composé désacétoxylé correspondant.

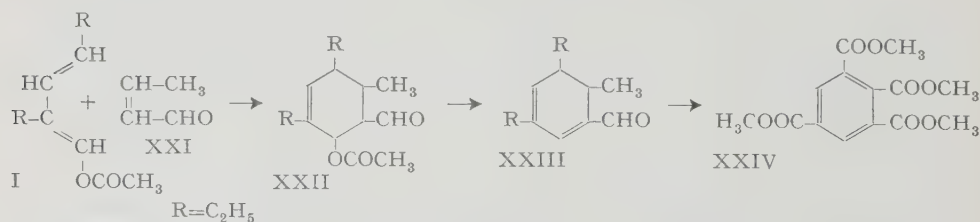
Dans le cas de l'acroléine (XV), il s'est formé l'acétoxy-2-diéthyl-3,5-tétrahydro-1, 2, 5, 6-benzaldéhyde (XVI) et le diéthyl-3,5-dihydro-2,3-benzaldéhyde (XVII). Conformément à la règle d'ALDER¹³⁾, la fonction carbonyle dans le composé XVI est voisine du groupement acétoxy. XVII est oxydé en acide diéthyl-3,5-dihydro-2,3-benzoïque; ce dernier est déshydrogéné en acide diéthyl-3,5-benzoïque, dont l'oxydation par KMnO_4 donne l'acide trimésique, identifié à l'aide de son ester méthylique VIII.



Lorsqu'on remplace l'acroléine par le diacétate d'allylidène (XVIII), on obtient les composés XIX et XX. Comme dans le cas précédent, l'addition se fait en position «ortho». L'action de l'acide chlorhydrique sur XIX provoque simultanément une désacétoxylation et une hydrolyse et conduit à XVII. Après oxydation de la fonction carbonyle, déshydrogénation, oxydation des groupes alcoyles et estérification, ce dernier donne, finalement, l'ester méthylique VIII de l'acide trimésique.

Avec le crotonal (XXI) il se forme l'acétoxy-2-diéthyl-3,5-méthyl-6-tétrahydro-1, 2, 5, 6-benzaldéhyde (XXII) et le diéthyl-3,5-méthyl-2-dihydro-2,3-benzaldéhyde (XXIII). Ce dernier composé possède dans l'UV. une bande d'absorption caractéristique d'une structure diénique en conjugaison avec une fonction carbonyle. Comme dans les cas précédents, il semble que la fonction carbonyle du philodiène vienne se placer en position «ortho» par rapport au groupement acétoxy de l'énolacétate. XXIII peut être transformé en ester méthylique du tétracarboxy-1, 2, 3, 5-benzène (XXIV).

Les composés désacétoxylés XVII et XXIII sont caractérisés par la présence de deux doubles liaisons en conjugaison avec une fonction aldéhydique libre. Par rapport



¹³⁾ K. ALDER, M. SCHUMACHER & O. WOLFF, *Liebigs Ann. Chem.* 564, 79 (1949).

au cyclohexadiène, leurs maximums d'absorption dans l'UV. doivent être déplacés vers le visible sous l'effet de la fonction carbonyle. Comme l'hexadiène-2,4-al-1 possède un max. d'absorption vers $263 \text{ m}\mu$ ¹⁴), le max. du composé cyclique correspondant doit se situer, si l'on tient compte d'un effet de cyclisation de $30 \text{ m}\mu$ comme dans le cas des acides dihydrobenzoïques, vers env. $293 \text{ m}\mu$. Cette prévision est en bon accord avec nos observations. Ainsi, nous avons trouvé pour le méthyl-2-dihydro-2,3-benzaldéhyde⁹) un max. à $295 \text{ m}\mu$. Quant aux composés XVII et XXIII, substitués par plusieurs groupes alcoyles possédant un faible effet bathochrome¹⁵), leurs max. d'absorption se situent à 303 et $302 \text{ m}\mu$. A titre de comparaison, signalons le safranal¹⁶), dont le max. se trouve également vers $300 \text{ m}\mu$ (v. tableau II).

Tableau II. Spectres d'absorption UV. de quelques dihydro-2,3-benzaldéhydes

Composé	λ_{max} en $\text{m}\mu$ (log ϵ_{max})	Solvant
hexadiène-2,4-al-1 ¹⁴)	263 (4,43)	hexane
méthyl-2-dihydro-2,3-benzaldéhyde ⁹)	295 (3,99)	heptane
diéthyl-3,5-dihydro-2,3-benzaldéhyde (XVII)	303 (3,80)	heptane
diéthyl-3,5-méthyl-2-dihydro-2,3-benzaldéhyde (XXIII)	302 (3,83)	heptane
safranal (triméthyl-2,2,6-dihydro-2,3-benzaldéhyde) ¹⁶)	env. 300 (env. 4,25)	éthanol

Les produits acétoxylés XVI et XXII, résultant de la réaction diénique de I avec l'acroléine et le crotonal respectivement, sont particulièrement résistants à la désacétoxylation. Tandis que les produits de synthèse diénique avec l'anhydride maléique comme philodiène perdent facilement une molécule d'acide acétique par chauffage à ébullition en présence de pyridine¹), XVI et XXII ne se laissent désacétoxyler que par chauffage prolongé (env. 0,5–2h) à $180\text{--}250^\circ$, en présence de 25–35% d'acétate de sodium¹⁷), et encore avec un rendement de 10–30% seulement.

c) *Anhydride maléique (XXV) et I.* L'anhydride maléique (XXV) conduit par synthèse diénique avec I à l'anhydride acétoxy-3-diéthyl-4,6-tétrahydro-1, 2, 3, 6-phthalique (XXVI). La distillation à la pompe à huile provoque une désacétoxylation partielle (conduisant au composé XXVII), favorisée par la présence de groupement anhydride à proximité du groupe acétoxy. A côté de la pyridine¹), le Pd/charbon actif¹) et l'acétate de sodium¹), l'acide chlorhydrique¹⁸) a été utilisé avec succès comme agent de désacétoxylation.

Lorsqu'on fait agir une quantité équimolaire d'anhydride maléique sur XXVI, on observe la formation d'acide acétique. L'extraction du mélange réactionnel à la soude caustique, suivie d'acidification, conduit à un acide tétracarboxylique XXVIII, résultant de l'addition d'une deuxième molécule d'anhydride maléique par synthèse diénique¹⁹) sur le diène XXVII résultant de XXVI par désacétoxylation.

¹⁴) E. R. BLOUT & M. FIELDS, J. Amer. chem. Soc. 70, 189 (1948).

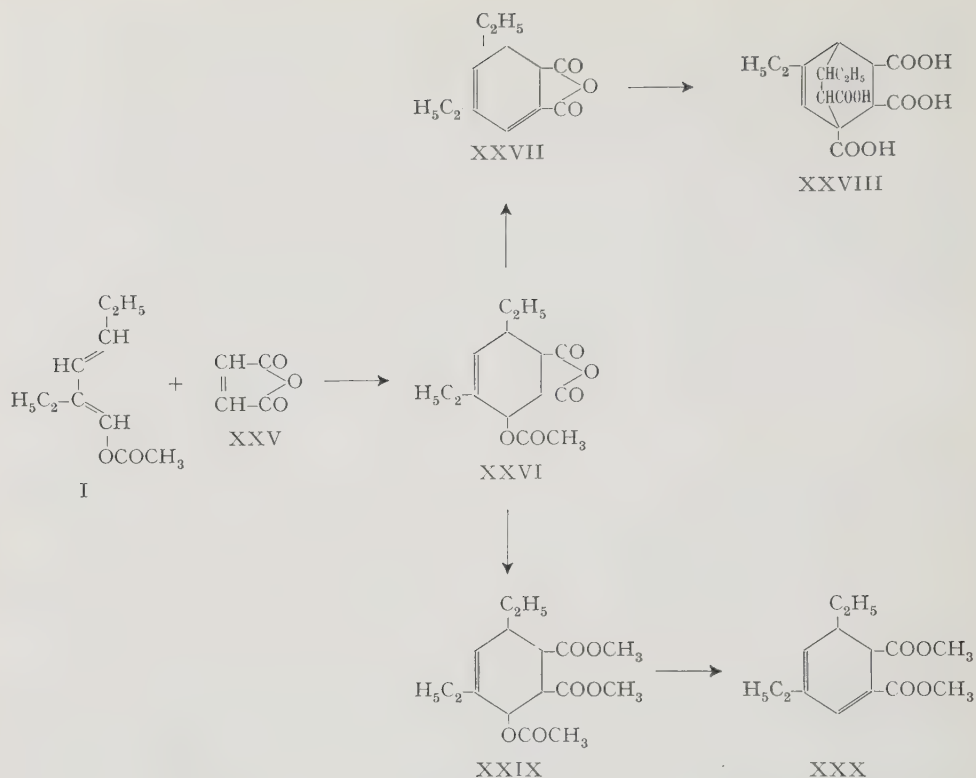
¹⁵) R. B. WOODWARD, J. Amer. chem. Soc. 64, 72 (1942).

¹⁶) R. KUHN & A. WINTERSTEIN, Ber. deutsch. chem. Ges. 67, 344 (1934).

¹⁷) O. WUCHTERLE & M. HUDLICKY, Coll. Trav. chim. Tchécosl. 72, 572 (1947).

¹⁸) W. FLAIG, Liebigs Ann. Chem. 568, 1 (1950).

¹⁹) K. ALDER & M. SCHUMACHER, Liebigs Ann. Chem. 565, 148 (1949).



Le traitement de XXVI par le méthanol, en présence d'acide sulfurique, conduit à l'ester méthylique correspondant XXIX, ainsi qu'au diester méthylique XXX du composé désacétoxylé.

d) *Fumarate et maléate de méthyle, et I.* Les composés qui résultent de la synthèse diénique de I avec le maléate et le fumarate de méthyle respectivement, possèdent des propriétés physiques très différentes. A partir du maléate, on obtient un liquide visqueux, tandis que le fumarate conduit à un composé solide.

Il s'agit de deux stéréoisomères de l'ester méthylique de l'ac. acétoxy-3-diéthyl-4,6-tétrahydro-1, 2, 3, 6-phthalique. Le composé obtenu à partir du maléate a été désigné par «*cis*» et celui provenant du fumarate par «*trans*». La différence entre les composés «*cis*» et «*trans*» se manifeste dans le spectre IR. (v. tableau III) par un déplacement de la bande 5 et l'apparition d'une nouvelle bande 7 chez le composé «*trans*». Dans le cas de la résonance magnétique nucléaire (v. tableau III), on observe non seulement un déplacement des bandes principales, mais aussi l'apparition d'une structure fine pour les bandes 3 et 4 chez le composé «*cis*». Celui-ci est vraisemblablement un mélange de deux stéréoisomères (env. 40% de l'un et 60% de l'autre), se différenciant par la position de leurs groupes esters et acétoxy, qui ne sont pas équivalents dans les deux cas, d'où un dédoublement des bandes correspondantes.

Vis-à-vis d'une désacétoxylation les deux composés «*cis*» et «*trans*» sont plus stables que XXVI qui possède à la place des groupes esters un groupement anhydride.

Tableau III. Spectres d'absorption IR. et résonance magnétique nucléaire des composés d'addition de l'énolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al avec le maléate («cis») et le fumarate («trans») de méthyle

Absorption IR. ²⁰⁾ solvant: CCl ₄				Résonance magnétique nucléaire ²¹⁾ solvant: CDCl ₃			
bande No.	composé «cis» μ	composé «trans» μ	signification	bande No.	composé «cis» ppm	composé «trans» ppm	signification
1	3,4	3,4	CH ₂ , CH ₃	1	8,98	9,03	alcoyle
2	5,75	5,75	COO	2	8,75	8,68	alcoyle
3	7,0	7,0	CH ₂ , C-CH ₃	3	8,01	7,92	acétoxy
4	7,35	7,35	C-CH ₃	3'	7,91	—	acétoxy
5	8,2	8,25	OCOCH ₃	4	6,37	6,35	ester
6	8,4	—	—	4'	6,28	—	ester
7	—	8,65	—	5	env. 4,4	env. 4,4	double liaison

Mais la stabilité ne dépend pas uniquement de la nature chimique des fonctions voisines du groupe acétoxy, elle dépend aussi de leur disposition spatiale. Ainsi, comme il ressort du tableau IV, la configuration «trans» est plus stable que la configuration «cis». Les produits désacétoxylés correspondants sont obtenus à partir des composés «cis» et «trans» soit par l'action de l'acétate de sodium à env. 165–175°, soit par chauffage à reflux dans le méthanol en présence de méthylate de sodium.

Tableau IV. Désacétoxylation de quelques composés d'addition de l'énolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al par la pyridine

Philodiène	Degré de désacétoxylation
anhydride maléique	98%
maléate de méthyle	83%
fumarate de méthyle	18%
acroléine	0%
crotonal	0%
diacétate d'allylidène	0%
Mode opératoire: chauffer à reflux 24 h environ 1–2 millimoles de produit d'addition dans 10 ml de pyridine; diluer ensuite avec de l'acétone et titrer l'acide acétique libéré par NaOH 0,2N.	

Partie expérimentale²²⁾

1. Action de l'ac. acrylique sur l'énolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al. Chauffer 12 h à reflux 168 g (1 mole) d'énolacétate, 79,2 g (1,1 moles) d'ac. acrylique et 0,5 g d'hydroquinone dans 250 ml de toluène anhydre. Formation de CO₂. Les produits suivants ont été isolés par distillation:

a) Diéthyl-1,3-cyclohexadiène-2,4 (IX). Eb. 55–56°/12 Torr, $d_4^{22} = 0,8349$, $n_D^{22} = 1,4608$. Rdt. 40–45 g (29,5–33%).

C₁₀H₁₈ Calc. C 88,16 H 11,84% Tr. C 88,21 H 11,85%

²⁰⁾ Les spectres IR. ont été établis à l'Institut de chimie organique, Université de Bâle.

²¹⁾ Les spectres RMN. ont été établis par les soins de M. P. BOMMER, Institut de chimie physique, EPF, Zurich.

²²⁾ Les F. ont été déterminés sur bloc KOFLER et sont corrigés.

Déshydrogénation en diéthyl-1,3-benzène: chauffer 2 h à 190–220° 12 g IX et 3,5 g de soufre. Eb. 62,5–63°/13 Torr, $d_4^{22} = 0,8610$, $n_D^{22} = 1,4968$ (litt.²³) $d_4^{20} = 0,8602$, $n_D^{20} = 1,4955$. Le diéthyl-1,3-benzène conduit par oxydation avec KMnO_4 à l'ac. isophtalique, identifié à l'aide de son ester méthylique (obtenu par estérification avec le diazométhane): F. 68° (litt.²⁴) F. 67,8–68,3°).

L'anhydride de l'ac. diéthyl-6,7-bicyclo[2,2,2]octène-5-dicarboxylique-2,3 (XI) est obtenu par chauffage de 12 h à reflux de 3,6 g IX (excès: 20%), 2,16 g d'anhydride maléique et 30 ml de benzène. Chasser le solvant sous pression réduite et recristalliser le résidu dans la ligroïne. F. 68°. Rdt. 4,2 g (81%). PM. déterminé par saponification: 233 (calc. 234).

b) *Lactone de l'ac. diéthyl-2,4-hydroxy-5-tétrahydro-1,2,5,6-benzoïque (IV)*. Eb. 144–145°/12 Torr, $d_4^{20} = 1,0379$, $n_D^{20} = 1,4822$. Rdt. 45–50 g (25–28%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ Calc. C 73,30 H 8,95% Tr. C 73,42 H 8,91%

Conduit par hydrolyse à l'ac. diéthyl-2,4-hydroxy-5-tétrahydro-1,2,5,6-benzoïque (V). Chauffer 45 min. à reflux 15 g IV, 6,7 g NaOH (excès: 100%) et 50 ml d'éthanol. Ajouter 120 ml d'eau et chasser l'éthanol par distillation. Ensuite acidifier par HCl 2N, concentrer la solution et essorer. F. 131–132°/éthanol. Rdt. 13 g (79%). PM. déterminé par titrage alcalimétrique: 199 (calc. 198). Dosage de l'hydrogène actif (méthode de ZEREWITINOFF): 0,139 g de substance dégage 31,6 ml CH_4 (calc. 31,4 ml). V est retransformé en IV par chauffage de 4 h au bain-marie avec un excès d'anhydride acétique.

c) *Ac. diéthyl-3,5-dihydro-2,3-benzoïque (VII)*. Eb. 164–166°/12 Torr, $d_4^{21} = 1,0301$, $n_D^{21} = 1,5010$. Rdt. 15–20 g (8,5–11%). PM. déterminé par alcalimétrie: 179 (calc. 180). Conduit à l'ac. diéthyl-3,5-benzoïque⁴) par déshydrogénation avec le soufre. F. 129–129,5/ CH_3OH . PM. déterminé par titrage: 178,5 (calc. 178). L'oxydation permanganique, suivie d'estérification par le diazométhane, donne l'ester méthylique de l'ac. trimésique. F. 146°/ CH_3OH (litt.²⁴) F. 145,3–146°).

2. *Action de l'ac. acrylique sur l'énolacétate du crotonal*. Chauffer 10 h à reflux 26,5 g (0,25 mole) d'énolacétate, 21,2 g (0,30 mole) d'ac. acrylique, 0,3 g d'hydroquinone et 75 ml de toluène. Séparation du mélange par distillation: ac. dihydro-2,3-benzoïque (XIII). Eb. 133–135°/12 Torr. Rdt. 3,5 g (11,5%). Purification selon EICHENGRÜN & EINHORN⁷). F. 90–92°. Titrage: PM. 125 (calc. 124). Conduit à l'ac. benzoïque par chauffage de 24 h à reflux avec un excès d'eau. F. 122°/ H_2O (pas de dépression du F. du mélange avec un échantillon authentique).

Action de l'acroléine sur l'énolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al. Chauffer 12 h à 145–150°, en tube scellé, 67 g (0,4 mole) d'énolacétate, 28 g (0,5 mole, excès: 25%) d'acroléine et 0,2 g d'hydroquinone. Par fractionnement les deux composés suivants ont été isolés:

a) *Diéthyl-3,5-dihydro-2,3-benzaldéhyde (XVII)*. Eb. 110–112°/13 Torr, $d_4^{20} = 0,9521$, $n_D^{20} = 1,5082$. Rdt. 6,4 g (9,8%). Oximation: PM. 163 (calc. 164).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ Calc. C 80,44 H 9,82% Tr. C 80,82 H 9,71%

Dinitro-2,4-phénylhydrazine: F. 182°/éthanol.

L'oxydation par Ag_2O , suivie de déshydrogénation par le soufre, d'oxydation avec KMnO_4 et de méthylation par le diazométhane conduit à l'ester méthylique de l'ac. trimésique. F. 146° (pas de dépression du F. du mélange avec un échantillon authentique).

b) *Acétoxy-2-diéthyl-3,5-tétrahydro-1,2,5,6-benzaldéhyde (XVI)*. Eb. 108–109°/0,1 Torr, $d_4^{22} = 1,0238$, $n_D^{22} = 1,4816$. Rdt. 28 g (31%). Saponification: PM. 223 (calc. 224).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$ Calc. C 69,61 H 8,99% Tr. C 69,74 H 8,91%

Désacétoxylation en XVII: chauffer 2,5 h à 160–170° 15 g XVI et 5 g d'acétate de sodium anhydre, en atmosphère d'azote et en présence de 0,5 g d'hydroquinone. Distiller d'abord l'ac. acétique (2,2 g) et fractionner le résidu sur colonne WIDMER. Eb. 108–110°/10 Torr. Rdt. 3,2 g (29%).

3. *Action du diacétate d'allylidène sur l'énolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al*. Chauffer 4,5 h à reflux 84 g (0,5 mole) d'énolacétate, 95 g (0,6 mole) de diacétate d'allylidène et 0,3 g d'hydroquinone. Par distillation on obtient les produits suivants:

a) *Diacétate de la forme hydratée du diéthyl-3,5-dihydro-2,3-benzaldéhyde (XX)*. Eb. 89–91°/0,1 Torr, $d_4^{21} = 1,0187$, $n_D^{21} = 1,4775$. Rdt. 8 g (6%). Saponification: PM. 268 (calc. 266).

²³) A. VOSWINKEL, Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 2829 (1888); J. E. COPENHAVER & E. E. REID, J. Amer. chem. Soc. 49, 3157 (1927).

²⁴) F. GONZALEZ-SANCHEZ, Combustibles [Zaragoza], 16, 3, 15, 76 (1956).

Diéthyl-3,5-dihydro-2,3-benzaldéhyde (XVII): chauffer 4 h à reflux 7 g XX, 20 ml HCl conc. (24%) et 20 ml d'eau. Ensuite extraire à l'éther, sécher sur Na_2SO_4 et distiller. Eb. 110–111°/12 Torr. Rdt. 2,9 g (67%). Dinitro-2,4-phénylhydrazone: F. 182°/éthanol.

b) *Diacétate de la forme hydratée de l'acétoxy-2-diéthyl-3,5-tétrahydro-1,2,5,6-benzaldéhyde (XIX)*. Eb. 110–112°/0,1 Torr, $d_4^{20} = 1,0604$, $n_D^{20} = 1,4698$. Rdt. 12,5 g (7%). Saponification: PM. 324 (calc. 326).

Diéthyl-3,5-dihydro-2,3-benzaldéhyde (XVII): chauffer 12 h à reflux 10 g XIX, 25 ml HCl (24%) et 25 ml d'eau. Extraire à l'éther, sécher et distiller. Eb. 110–112°/13 Torr. Rdt. 2,5 g (50%). Dinitro-2,4-phénylhydrazone. F. 182°/éthanol.

4. *Action du crotonal sur l'énolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al*. Chauffer en autoclave («Inox») 12 h à 180° 118 g (0,7 mole) d'énolacétate, 440 g (6,3 moles) de crotonal et 1 g d'hydroquinone, en atmosphère d'azote. Le fractionnement sous vide a fourni à côté de méthyl-dihydrobenzaldéhydes (formés par autocondensation du crotonal⁹), les composés suivants:

a) *Diéthyl-3,5-méthyl-2-dihydro-2,3-benzaldéhyde (XXIII)*. Eb. 107,5–108,5°/10 Torr, $d_4^{21} = 0,9388$, $n_D^{21} = 1,5010$. Rdt. 8 g (6,4%). Oximation: PM. 180 (calc. 178).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ Calc. C 80,85 H 10,18% Tr. C 81,07 H 10,04%

L'oxydation par Ag_2O , suivie de déshydrogénation par le soufre, d'oxydation par HNO_3 conc. (16 h à 140°) et d'estérification par le diazométhane conduit à l'ester tétraméthylque du tétracarboxy-1,2,3,5-benzène. F. 115–116°/ CH_3OH (pas de dépression du F. du mélange avec un échantillon authentique). Litt.²⁴): F. 115,6–116,4°.

b) *Acétoxy-2-diéthyl-3,5-méthyl-6-tétrahydro-1,2,5,6-benzaldéhyde (XXII)*. Eb. 148–149°/10 Torr, $d_4^{21} = 1,0122$, $n_D^{21} = 1,4958$. Saponification: PM. 239 (calc. 238).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$ Calc. C 70,55 H 9,31 Tr. C 70,69 H 9,46%

Diéthyl-3,5-méthyl-2-dihydro-2,3-benzaldéhyde (XXIII): chauffer 2,5 h à 220–250° 15 g XXII et 5 g d'acétate de sodium, en atmosphère d'azote et en présence de 0,5 g d'hydroquinone. Distiller ensuite sur colonne VIGREUX. Eb. 108–110°/12 Torr. Rdt. 1,5 g (13%).

5. *Anhydride acétoxy-3-diéthyl-4,6-tétrahydro-1,2,3,6-phthalique (XXVI)*. Introduire, goutte à goutte, 64 g (0,5 mole) d'énolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al dans un mélange de 49 g (0,5 mole) d'anhydride maléique et 200 ml de benzène anhydre. Agiter mécaniquement et chauffer ensuite 6 h à reflux. Chasser la partie volatile par distillation sous pression réduite et recristalliser le résidu dans l'isooctane ou l'éthanol absolu. F. 53–53,5°. Rdt. 114 g (86%). Saponification: PM. 265 (calc. 266).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_5$ Calc. C 63,14 H 6,81% Tr. C 63,31 H 6,76%

Lorsqu'on distille le composé sur colonne VIGREUX, on trouve 60% de produit inchangé (Eb. 141–143°/0,2 Torr), env. 25–30% de produit désacétoxyté et env. 10–15% de résines.

Méthylation. Chauffer 5 h à reflux 50 g XXVI, 130 ml de méthanol, 5 ml H_2SO_4 conc. et 0,5 g d'hydroquinone. Distiller sous pression réduite au bain-marie la partie volatile et verser le résidu dans un mélange d'eau et de glace. Extraire ensuite à l'éther, sécher sur Na_2SO_4 et distiller sur colonne VIGREUX: a) *Ester méthylique de l'ac. acétoxy-3-diéthyl-4,6-tétrahydro-1,2,3,6-phthalique (XXIX)*. Eb. 134–136°/0,13 Torr, $d_4^{20} = 1,124$. Rdt. 8,5 g (14,5%). Saponification: PM. 310 (calc. 312). b) *Ester méthylique de l'ac. diéthyl-3,5-dihydro-2,3-phthalique (XXX)*. Eb. 114–115°/0,2 Torr, $d_4^{21} = 1,0748$. Rdt. 4 g (8,5%). Saponification: PM. 254 (calc. 252).

Désacétoxylation de XXVI: a) *Par HCl*. Chauffer 30 min. au bain-marie 20 g XXVI, 20 ml HCl (24%) et 0,5 g d'hydroquinone. Extraire à l'éther, sécher et distiller en atmosphère d'azote. Eb. 108–110°/0,2 Torr. Saponification: PM. 206 (calc. 206).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$ Calc. C 69,88 H 6,84% Tr. C 70,02 H 6,93%

b) *Par CH_3COONa* . Chauffer dans un ballon à distiller à 140–150° 15 g XXVI, 2,5 g d'acétate de sodium anhydre et 0,5 g d'hydroquinone, en atmosphère d'azote. Extraire le contenu du ballon à l'éther, sécher et distiller sur colonne VIGREUX. Eb. 108–110°/0,2 Torr. Rdt. 3,7 g (32%).

Ac. diéthyl-6,7-bicyclo[2,2,2]-octène-5-tétracarboxylique-2,3,4,8 (XXVIII). Chauffer 6 h à 165–175° 6,7 g (0,025 mole) XXVI et 2,5 g (0,025 mole) d'anhydride maléique, en présence de 0,5 g d'hydroquinone. Obtenue 1,4 g d'ac. acétique. Extraire le résidu avec 50 ml NaOH à 10%, filtrer et acidifier par HCl 2N. Essorer ensuite et recristalliser dans l'éthanol à 20%. F. 255–260° (déc.). Rdt. 2,6 g (34%). Saponification: PM. 342 (calc. 340).

6. *Ester méthylique de l'ac. acétoxy-3-diéthyl-4,6-tétrahydro-1,2,3,6-phthalique* (dérivé «trans»). — a) Faire tomber, goutte à goutte, sous agitation mécanique, 56 g (0,33 mole) d'énolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al dans 48 g (0,33 mole) de fumarate de méthyle fondu. Chauffer ensuite 45 min. à 130° et recristalliser le produit réactionnel dans l'isooctane. F. 96,5–97°. Rdt. 74 g (71%). Saponification: PM. 313 (calc. 312).

$C_{16}H_{24}O_6$ Calc. C 61,52 H 7,75% Tr. C 61,70 H 7,81%

b) Chauffer 8,5 h à reflux 14,4 g (0,1 mole) de fumarate de méthyle, 16,8 g (0,1 mole) d'énolacétate d'éthyl-2-hexène-2-al et 50 ml de toluène anhydre. Chasser le solvant par distillation sous pression réduite et recristallise le résidu dans l'isooctane. Rdt. 14 g (45%).

Désacétoxylation. — a) *Par le méthylate de sodium.* Dissoudre 1,4 g Na dans 150 ml de méthanol absolu, ajouter 19 g de produit acétoxylé et chauffer 16 h à reflux. Chasser la partie volatile par distillation sous pression réduite, ajouter ensuite 10 ml H_2O et neutraliser par 2 N H_2SO_4 . Extraire à l'éther, sécher et distiller sur colonne VIGREUX. Eb. 148–150°/10 Torr, $d_4^{21} = 1,0568$, $n_D^{21} = 1,4988$. Rdt. 5,8 g ou 38%. Saponification: PM. 254 (calc. 252).

b) *Par l'acétate de sodium.* Chauffer à 160–170° 12 g de composé acétoxylé, 3 g d'acétate de sodium et 0,5 g d'hydroquinone. Obtenue 2,15 g d'ac. acétique. Extraire à l'éther, sécher et distiller sur colonne Vigreux. Rdt. 5,8 g (60%).

7. *Ester méthylique de l'ac. acétoxy-3-diéthyl-4,6-tétrahydro-1,2,3,6-phthalique* (dérivé «cis»). Chauffer à reflux 28,8 g (0,2 mole) de maléate de méthyle et 100 ml de toluène anhydre. Ajouter, dans un intervalle de 20 min. 33,6 g (0,2 mole) d'énolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al. Chauffer encore 8 h à reflux. Chasser ensuite le solvant par distillation sous pression réduite et distiller le résidu à la pompe à huile sur colonne VIGREUX. Rectifier sur colonne WIDMER. Eb. 134–136°/0,13 Torr, $d_4^{20} = 1,1241$, $n_D^{20} = 1,4779$. Rdt. 30 g (48,5%). Saponification: PM. 313 (calc. 312).

$C_{16}H_{24}O_6$ Calc. C 61,52 H 7,75% Tr. C 61,68 H 7,78%

Désacétoxylation: Chauffer à 160–170° 12 g de composé acétoxylé, 3 g d'acétate de sodium et 0,5 g d'hydroquinone. Obtenue 2,2 g d'ac. acétique et 6,2 g (64%) de produit désacétoxylé. Eb. 114–115°/0,2 Torr, $d_4^{21} = 1,0748$, $n_D^{21} = 1,4878$. Saponification: PM. 254 (calc. 252).

RÉSUMÉ

Le comportement de l'énolacétate de l'éthyl-2-hexène-2-al dans des réactions de DIELS-ALDER vis-à-vis de différents philodiènes tels que des aldéhydes non saturés en α , β , l'ac. acrylique, le fumarate et le maléate de méthyle, a été étudié, ainsi que le problème de la désacétoxylation des composés d'addition.

Contribution à l'étude de la condensation du crotonal

L'étude de la condensation du crotonal sur lui-même, dans des conditions variées, a fait l'objet d'un nombre important d'investigations. Suivant les conditions, on obtient essentiellement des composés de structure linéaire, ou des produits cycliques. Ainsi, d'une part, R. Kuhn¹⁾ et F. G. Fischer²⁾ avec leurs collaborateurs ont réussi à synthétiser des aldéhydes polyéniques de la formule générale $CH_3(CH=CH)_nCHO$ ($n = 3, 5, 7$), en chauffant légèrement

¹⁾ R. Kuhn, W. Badstübner & Ch. Grundmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **69**, 98 (1936); R. Kuhn & Ch. Grundmann, *ibid.* **70**, 1318 (1937); R. Kuhn, Ch. Grundmann & H. Trischmann, Z. physiol. Chem. **248**, IV (1937).

²⁾ F. G. Fischer, K. Hultsch & W. Flaig, Ber. deutsch. chem. Ges. **70**, 370 (1937).

du crotonal en présence d'acétate de pipéridine comme catalyseur³⁾. D'autre part, l'action d'acides minéraux⁴⁾⁵⁾⁶⁾ ou le chauffage du crotonal sans aucune addition⁷⁾ conduisent partiellement à des produits de dimérisation de nature cyclique, donnant naissance à des dihydro-pyranne-aldéhydes. Utilisant des amines secondaires comme agent de condensation à des températures d'environ 100°, *K. Bernhauer* et coll.⁵⁾⁸⁾⁹⁾ ont trouvé entre autres des dihydro-méthylbenzaldéhydes, dont un isomère ortho s'est révélé être le 4⁴:6-dihydro-o-méthylbenzaldéhyde¹⁰⁾. *K. Bernhauer* mentionne également la présence de dihydro-p-méthylbenzaldéhyde. Toutefois, ce composé, dont l'existence n'a été démontrée qu'indirectement (par la présence d'acide p-méthyl-benzoïque dans les produits d'oxydation⁵⁾⁹⁾), n'a pas été isolé. Ces auteurs n'indiquent d'ailleurs pas de méthode de séparation de ces deux isomères. De leur côté, *C. F. H. Allen* et coll.¹¹⁾ ont isolé parmi les produits de condensation de l'acétaldéhyde un dihydro-p-méthylbenzaldéhyde dont ils n'ont pas localisé les doubles liaisons et qui n'était pas accompagné d'isomère ortho.

Quant à la condensation du crotonal à température élevée, en milieu neutre ou acide, avec ou sans eau, qui fait l'objet du présent travail, nous n'avons trouvé aucune antériorité dans la littérature. Aussi avons-nous étudié, dans une première série d'expériences, dont les résultats sont présentés au tableau I, le comportement du crotonal en autoclave vers 180°, pour des durées de réaction de 2 à 12 heures.

L'addition d'acides minéraux, p. ex. l'acide polyphosphorique, ou d'acides organiques forts comme l'acide trichloracétique conduit essentiellement à des résines. Par contre, opérant en présence d'acides organiques tels que l'acide acétique, nous avons isolé à côté d'une quantité considérable de résines un mélange de p-méthyl-benzaldéhyde et de dihydro-méthylbenzaldéhyde comprenant env. 1/4 d'isomère ortho, mélange dont le rendement global s'élève dans les meilleures conditions à 14–18% par rapport au crotonal utilisé.

Il ressort du tableau I qu'à concentration constante en acide la formation de produits de condensation augmente en fonction de la durée de réaction. L'augmentation de la concentration en acide favorise la condensation. Quant à la présence initiale d'eau, elle paraît n'avoir aucun effet. L'autocondensation du crotonal sans aucune addition est probablement due à la présence de petites quantités d'acide crotonique dans le produit de départ.

³⁾ *J. Schmitt & A. Obermeit*, Liebigs Ann. Chem. **547**, 285 (1941).

⁴⁾ *M. Delépine*, C. r. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. **150**, 394, 535 (1910); *M. Delépine*, Ann. Chim. [8] **20**, 389 (1910); *J. Jaques*, Ann. Chim. [11] **20**, 363 (1945).

⁵⁾ *K. Bernhauer & K. Irrgang*, Liebigs Ann. Chem. **525**, 58 (1936).

⁶⁾ *R. Pummerer, F. Aldebert, F. Büttner, F. Graser, E. Pirson, H. Rick & H. Sperber*, Liebigs Ann. Chem. **583**, 161 (1953).

⁷⁾ *K. Alder, H. Offermanns & E. Rüden*, Ber. deutsch. chem. Ges. **74**, 920, 928 (1941).

⁸⁾ *K. Bernhauer & G. Neubauer*, Biochem. Z. **251**, 173 (1932); *K. Bernhauer & R. Drobnick*, *ibid.* **266**, 197 (1933).

⁹⁾ *K. Bernhauer & K. Irrgang*, Biochem. Z. **254**, 434 (1932).

¹⁰⁾ *Ch. Grundmann & I. Löw*, Z. physiol. Chem. **256**, 141 (1938).

¹¹⁾ *C. F. H. Allen, W. L. Ball & D. M. Young*, Can. J. Res. **9**, 169 (1933).

Tableau I.

Comportement du crotonal (stabilisé par env. 0,05–0,1 mole-% d'hydroquinone) vers 180° en milieux aqueux, neutre et acide (rendements rapportés au crotonal mis en œuvre).

Produit ajouté par mole de crotonal	Durée de chauffage à 180–184°	Crotonal inchangé	Eb. 65–95°/ 10 Torr	Résidus
—	10 h	84–88%	4–6 %	8–10%
3 moles d'eau	10 h	70–74%	6–8 %	20–24%
0,11 mole d'ac. acétique	2 h	86–88%	4–6 %	6–8 %
0,11 mole d'ac. acétique	6 h	66–68%	8–10%	22–24%
0,11 mole d'ac. acétique	10 h	48–50%	10–12%	38–40%
0,11 mole d'ac. acétique	12 h	24–30%	14–18%	54–60%
1 mole d'ac. acétique	6 h	54–56%	12–14%	30–32%
2 moles d'eau 0,11 mole d'ac. acétique	8 h	36–38%	10–12%	48–52%
0,11 mole d'ac. acétique 0,11 mole d'anhyd. acétique	8 h	60–62%	10–12%	26–28%
0,1 mole d'ac. oxalique anhydre	12 h	50–52%	10–12%	34–38%
ac. polyphosphorique (env. 0,06 mole P ₂ O ₅)	10 h	résinification intégrale		
ac. trichloracétique (0,04 mole)	violente réaction vers 175° et résinification intégrale			

Une première séparation du mélange réactionnel a été faite par distillation. La fraction (Eb. 65–95°/10 Torr) susceptible de contenir des produits de dimérisation et des dihydro-méthylbenzaldéhydes¹²⁾ est obtenu avec les rendements les meilleurs lorsqu'on chauffe le crotonal avec de l'acide acétique 12 h à 180°¹³⁾. Par redistillation de cette fraction, nous avons isolé un mélange d'*o*- et *p*-dihydro-méthylbenzaldéhyde et de *p*-méthylbenzaldéhyde. Le spectre de ce mélange (v. courbe V, fig. 1) présente un maximum vers 250 mμ et un minimum vers 221 mμ, caractéristiques du *p*-méthylbenzaldéhyde (v. courbe III, fig. 1). L'absorption entre 280 mμ et 350 mμ est due à la présence du Δ^{4;6}-dihydro-*o*-méthylbenzaldéhyde dont le maximum se trouve vers 295 mμ (v. courbe IV, fig. 1).

Nous avons séparé l'isomère *ortho* sous forme de son produit d'addition à l'anhydride maléique, tenant compte du fait inattendu observé par Allen et coll.¹¹⁾, que leur dihydro-*p*-méthylbenzaldéhyde ne réagit pas avec l'anhydride maléique dans les conditions usuelles. Le produit de synthèse diénique que nous avons isolé est identique à celui obtenu par Ch. Grundmann & I. Löw¹⁰⁾ à partir du Δ^{4;6}-dihydro-*o*-méthylbenzaldéhyde. D'après la quantité de produit d'addition obtenu, le rendement en isomère *ortho* est de 25–30%. L'oxydation du mélange initial d'aldéhydes par le nitrate d'argent en milieu alcalin conduit

¹²⁾ Eb. selon la litt. env. 70–80°/10 Torr (*loc. cit.*⁴⁾⁸⁾¹¹⁾.

¹³⁾ Les produits obtenus dans les autres conditions, rappelées dans le tableau I, n'ont pas fait l'objet d'une étude approfondie.

aux acides p-méthylbenzoïque et $\Delta^{4,6}$ -dihydro-o-méthylbenzoïque. On constate la formation de l'acide ortho dans des proportions correspondant également à 25-30% d'aldéhyde ortho dans le mélange primitif. Après l'élimination de l'isomère ortho par condensation diénique, on constate effectivement une diminution de l'absorption du résidu aldéhydique entre 280 m μ et 350 m μ ; par contre, le maximum et le minimum signalés plus haut sont plus accentués (v. courbe VI, fig. 1).

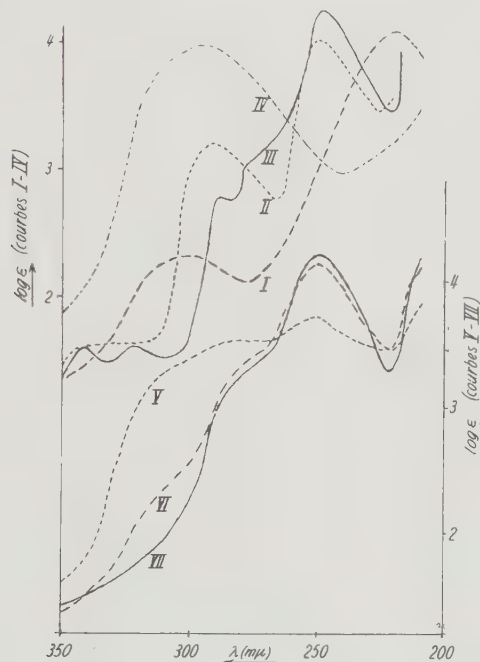


Fig. 1.

Spectres d'absorption UV. (spectrophotomètre Beckman DU).

a) log ϵ : ordonnées de gauche.

I. Diméthyl-2,6-formyl-3-dihydro-5,6-pyranne

(dimère du crotonal), solvant: n-heptane.

$\lambda_{\max.}$ (log $\epsilon_{\max.}$): 298 m μ (2,32), 221 m μ (4,14); $\lambda_{\min.}$ (log $\epsilon_{\min.}$): 278 m μ (2,16).

II. o-Méthylbenzaldéhyde } P. Grammaticakis, Bull. Soc. chim. France 1953, 823

III. p-Méthylbenzaldéhyde } solvant: cyclohexane.

IV. $\Delta^{4,6}$ -dihydro-o-méthylbenzaldéhyde, solvant: n-heptane.

$\lambda_{\max.}$ (log $\epsilon_{\max.}$): 295 m μ (3,99); $\lambda_{\min.}$ (log $\epsilon_{\min.}$): 240 m μ (3,02).

b) log ϵ : ordonnées de droite.

V. Mélange d'o- et p-dihydro-méthylbenzaldéhyde et p-méthylbenzaldéhyde
(produit de condensation); solvant: n-heptane.

VI. Mélange de p-méthylbenzaldéhyde et dihydro-p-méthylbenzaldéhyde
(produit de condensation débarrassé de l'isomère ortho par l'anhydride maléique);
solvant: n-heptane.

VII. Mélange de p-méthylbenzaldéhyde et dihydro-p-méthylbenzaldéhyde
(produit de condensation traité à l'anhydride maléique et régénéré de sa combinaison
hydrogénosulfite); solvant: n-heptane.

$\lambda_{\max.}$ (log $\epsilon_{\max.}$): 250 m μ (4,22); $\lambda_{\min.}$ (log $\epsilon_{\min.}$): 221 m μ (3,28).

Le produit débarrassé de l'isomère ortho a été ensuite traité par l'hydrogénosulfite. La fraction aldéhydique régénérée a fourni par fractionnement un produit incolore, d'odeur et de propriétés très semblables à celles du p-méthylbenzaldéhyde (v. tableau II). Il s'agit principalement de p-méthylbenzaldéhyde, comme le prouvent encore les faits suivants: L'oxydation par le nitrate d'argent en milieu alcalin donne l'acide p-méthylbenzoïque. La réduction par l'hydrure de lithium et d'aluminium conduit à l'alcool p-méthylbenzylique. La semicarbazone et la dinitro-2,4-phénylhydrazone ne dépriment pas le F. des dérivés correspondants de l'aldéhyde aromatique. Le maximum (à 250 $m\mu$) et le minimum (à 221 $m\mu$) du spectre UV. (v. courbe VII, fig. 1) coïncident avec ceux que présente le p-méthylbenzaldéhyde (v. courbe III, fig. 1).

Tableau II.

Comparaison du produit de condensation avec le produit isolé par *Allen* et coll.¹¹⁾ et le p-méthylbenzaldéhyde.

Substance	Eb./10 Torr	d_4^{20}	n_D^{20}	Indice de brome (n = nombre Δ par molécule)
Produit de condensation, traité à l'anhydride maléique et régénéré de sa combinaison hydrogénosulfitique	77-78°	1,016	1,5448	$n = 0,22-0,36$
Produit isolé par <i>Allen</i> et coll. ¹¹⁾ et régénéré de sa combinaison hydrogénosulfitique	77°	1,0176	1,5408	$n = 0,34-0,53$
p-méthylbenzaldéhyde	78°	1,024	1,5472	$n = 0,028$

Le produit obtenu renferme très probablement un composant hydroaromatique pour les raisons suivantes: Sa densité est inférieure à celle de l'aldéhyde aromatique et l'addition de brome, variant suivant les échantillons, est nettement plus élevée que dans le cas du dérivé aromatique. Le spectre UV. (v. courbe VII, fig. 1) ne possède pas les bandes caractéristiques du groupe phényle (280 $m\mu$ à 350 $m\mu$), que l'on observe chez le composé aromatique (v. courbe III, fig. 1). Le spectre IR. conduit à la même conclusion. Les courbes resp. II et IV de la fig. 2 représentent les spectres d'un produit de condensation qui a été traité par l'anhydride maléique avant la distillation finale. Les spectres révèlent la présence de deux substances, dont l'une est le p-méthylbenzaldéhyde, comme il ressort de la comparaison avec les courbes de l'aldéhyde à l'état pur (v. courbes resp. I et III, fig. 2). L'autre est un aldéhyde non-saturé en α, β (bande d'absorption à 5,92 μ) et possédant encore les bandes suivantes, absentes chez le composé aromatique, indiquant la présence d'une double liaison carbone-carbone: 6,08 μ , 10,40 μ , évent. 13,22 μ à moins qu'il s'agisse là de la bande se situant à 13,33 μ dans le spectre I, déplacée par interaction des composants.

Par conséquent, nous admettons qu'il y a initialement formation de dihydro-p-méthylbenzaldéhyde. Ce produit, qui se déshydrogène facilement,

subit en partie une aromatisation par élimination de deux atomes d'hydrogène au cours des différentes opérations, en particulier déjà en autoclave. *J. C. Lundt & F. Sondheimer*¹⁴⁾ ont observé une aromatisation analogue dans le cas du $\Delta^{1,4}$ -dihydro-o-méthylbenzaldéhyde sous l'influence du chauffage à reflux prolongé.

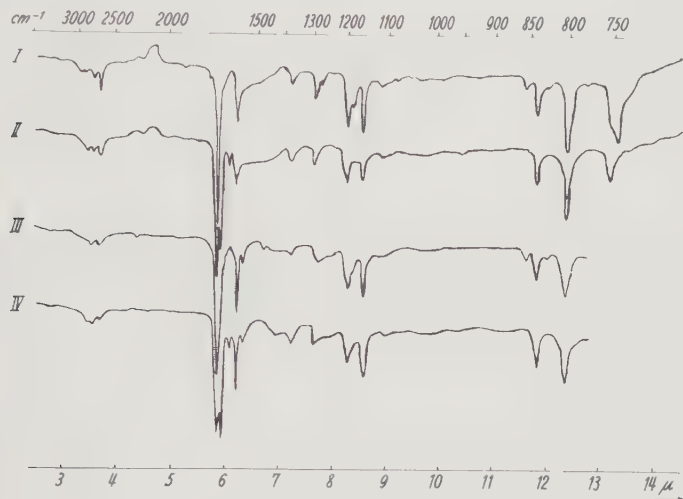


Fig. 2.

Les spectres IR. ont été déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre *Perkin-Elmer*-double-beam, modèle 21, à l'Institut de chimie organique, Université de Bâle.

p-Méthylbenzaldéhyde: I (dans CS_2), III (dans CH_2Cl_2).

Mélange de *p*-méthylbenzaldéhyde et dihydro-*p*-méthylbenzaldéhyde: II (dans CS_2), IV (dans CH_2Cl_2).

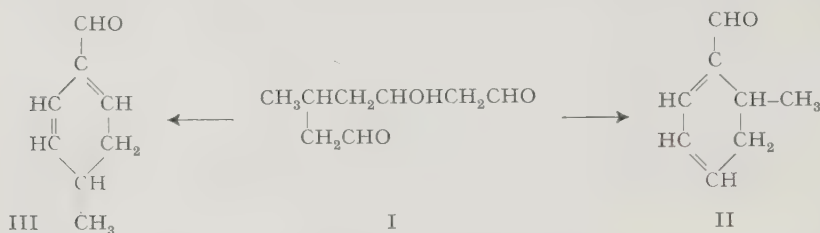
Allen et coll.¹¹⁾ pensent avoir obtenu un dihydro-*p*-méthylbenzaldéhyde exempt de *p*-méthylbenzaldéhyde. Leur conclusion est basée entre autres sur deux observations erronées, se rapportant l'une à l'E_b. de l'aldéhyde aromatique¹⁵⁾, l'autre au F. de sa dinitro-2,4-phénylhydrazone¹⁶⁾. Tenant encore compte de l'analogie frappante entre les constantes et le comportement chimique de notre produit, et ceux de la substance étudiée par ces auteurs (v. tableau II), nous sommes conduit à admettre que leur produit contenait également le composé aromatique, à côté de l'aldéhyde hydroaromatique.

¹⁴⁾ *J. chem. Soc.* **1950**, 3361.

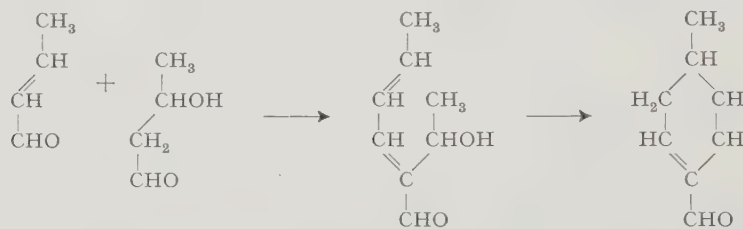
¹⁵⁾ Contrairement à *Allen* et coll.¹¹⁾ qui indiquent pour le *p*-méthylbenzaldéhyde E_b. 95°/10 Torr, et à *H. Stephen*, *J. chem. Soc.* **127**, 1874 (1926), E_b. 106°/10 Torr, nous avons trouvé E_b. 78°/10 Torr, conformément à la valeur E_b. 68–72°/6 Torr de *H. B. Hass & M. L. Bender*, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 1767 (1949).

¹⁶⁾ *Allen* et coll.¹¹⁾ donnent les valeurs suivantes: F. 239° pour la dinitro-2,4-phénylhydrazone du dihydro-*p*-méthylbenzaldéhyde et F. 206° pour celle du *p*-méthylbenzaldéhyde. Dans le cas de l'aldéhyde aromatique pur nous avons trouvé F. 234–236°, conformément aux valeurs observées par: *H. H. Strain*, *J. Amer. chem. Soc.* **57**, 758 (1935), et *W. Th. Nautia, M. J. F. Ernsting & A. C. Faber*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **60**, 915 (1941).

Quant au mécanisme de réaction, *Allen et coll.*¹¹⁾ pensent que l'addition successive de deux molécules d'acétaldéhyde au crotonal conduit à un dialdéhyde (I). Suivant les conditions, ce dernier subit une aldolisation cyclisante conduisant à un dihydro-méthylbenzaldéhyde, soit ortho (II), soit para (III):



*K. Bernhauer & K. Irrgang*⁵⁾ supposent qu'il y a d'abord condensation entre une molécule de crotonal et une molécule d'acétaldol. Ensuite une cyclisation conduit à un dihydro-p-méthylbenzaldéhyde:



Selon les mêmes auteurs l'action des agents de condensation en solution aqueuse favoriserait la formation de l'isomère para, ce qu'ils considèrent comme justifiant leur hypothèse. Dans nos expériences, nous n'avons pas constaté d'effet analogue. Aussi, pensant que, dans nos conditions, la présence d'acétaldol et d'aldéhyde acétique provenant d'une hydratation du crotonal peut difficilement se prouver, nous envisageons l'éventualité du mécanisme suivant: L'énolisation du crotonal est hautement probable, puisqu'on connaît des dérivés de la forme énolique (énamines¹⁷⁾, alcoxy-¹⁸⁾ ou acétoxy¹⁹⁾-butadiènes). La transformation oxo-énolique nous permet d'envisager comme intermédiaire le vinyl-acétaldéhyde (IV). Celui-ci résulte d'une migration de la double liaison du crotonal de la position α, β en position β, γ , favorisée par l'élévation de la température. IV doit être susceptible de se condenser par aldolisation²⁰⁾ mixte avec du crotonal non isomérisé, conformément au schéma ci-dessous. Après élimination d'eau, la cyclisation de l'aldéhyde triénique (V) en dérivé dihydro-

¹⁷⁾ *W. Langenbeck, O. Gödde, L. Weschki & R. Schaller*, Ber. deutsch. chem. Ges. **75**, 232 (1942).

¹⁸⁾ *O. Wichterle*, Coll. Trav. chim. Tchécosl. **10** 497 (1938) (Chem. Zbl. **1939**, II, 1466); *G. Meier*, Ber. deutsch. chem. Ges. **77**, 108 (1944).

¹⁹⁾ E.P. 493 196 (Chem. Zbl. **1939**, I, 796); *W. Flaig*, Liebigs Ann. Chem. **568**, 1 (1950).

²⁰⁾ Une aldolisation en position α d'aldéhydes non-saturés en α, β n'a pas été signalée jusqu'à présent.

à l'ac. Δ^4 :6-dihydro-méthylbenzoïque, F. 62° (eau/éthanol); produit d'addition à l'anhydride maléique (chauffer quantités équimolaires pendant 10 min. au bain-marie), F. 234° (acétone/éther de pétrole).

C. Diméthyl-2,6-formyl-3-dihydro-5,6-pyranne (dimère du crotonal). Préparé selon la méthode de F. E. Bader²⁴). Eb. 78–79°/11 Torr, $d_4^{20} = 1,008$, $n_D^{20} = 1,4812$ (spectre UV.: I, fig. 1). Semicarbazone, F. 202°, litt.⁴) F. 191–194°; dinitro-2,4-phénylhydrazone, F. 168° (éthanol).

D. Dihydro-p-méthylbenzaldéhyde et p-méthylbenzaldéhyde. – a) Préparation: Chauffer en autoclave (en acier «inox.») pendant 12 h à 180–184°: 440 g de crotonal, 42 g d'ac. acétique et 0,4 g d'hydroquinone. Une première séparation du mélange réactionnel a été faite par distillation dans une colonne Vigreux de 35 cm, en atmosphère d'azote et avec un piège refroidi à –20°. Dans la première fraction (température des vapeurs montant jusqu'à 65° sous une pression décroissant graduellement à 10 Torr) on retrouve le crotonal inchangé, l'eau de réaction et l'ac. acétique. Par redistillation de la seconde fraction (Eb. 65–95°/10 Torr) dans une colonne Widmer de 35 cm, nous avons isolé une fraction principale (I), presque incolore: Eb. 70–81°/10 Torr, $d_4^{20} = 0,991$, $n_D^{20} = 1,5298$ (spectre UV.: V, fig. 1). Rendement: 59 g ou 15,3% par rapport au crotonal de départ.

Chauffer I 30 min. à 140° avec un excès d'anhydride maléique, et distiller ensuite sous pression réduite. Le résidu, F. 114° (éther de pétrole/acétate d'éthyle), ne donne aucune dépression de F. avec le produit d'addition du Δ^4 :6-dihydro-o-méthylbenzaldéhyde à l'anhydride maléique. Ensuite déterminer par titrage la quantité d'anhydride maléique dans le distillat, ajouter de l'eau (3:1) et introduire par petites fractions la quantité calc., augmentée de 10%, d'hydrogénocarbonate de sodium. Agiter 2 h, extraire à l'éther, sécher sur du sulfate de sodium, chasser l'éther et distiller sous pression réduite, à l'aide d'une colonne Widmer de 20 cm: Eb. 77–79°/10 Torr, $d_4^{20} = 1,008$, $n_D^{20} = 1,5382$ (spectre UV.: VI, fig. 1).

On obtient le composé hydrogénosulfitique de cette dernière fraction en ajoutant la quantité calc. d'hydrogénosulfite de sodium sous forme d'une solution saturée. Filtrer et laver le précipité avec un peu d'éther. Régénérer l'aldéhyde par l'hydrogénocarbonate de sodium, extraire à l'éther, sécher sur du sulfate de sodium et distiller sous pression réduite après avoir chassé l'éther: Eb. 77–78°/10 Torr, $d_4^{20} = 1,016$, $n_D^{20} = 1,5448$; produit incolore, d'odeur semblable à celle du p-méthyl-benzaldéhyde (spectre UV.: VII, fig. 1).

Semicarbazone, F. 231–232° (aiguilles), F. du mélange avec la semicarbazone du p-méthylbenzaldéhyde: 231–232°. – Dinitro-2,4-phénylhydrazone, F. 236°, F. du mélange avec le dérivé du p-méthylbenzaldéhyde (xylène): 234–236°.

b) Oxydation: Dissoudre 15 g de nitrate d'argent dans 50 ml d'eau, ajouter 5 g d'aldéhyde dans 10 ml de méthanol, faire tomber goutte à goutte en 40 min., en agitant mécaniquement, une solution de 6,5 g NaOH dans 50 ml d'eau. Chauffer 30 min. au bain-marie, laisser refroidir, filtrer et acidifier au congo avec de l'acide sulfurique 2-n. Filtrer et sécher le précipité incolore à l'étuve (90°). Extraire les eaux-mères à l'éther. Rendement total: 5,1 g (calc. 5,6 g). F. 179–180° (eau), F. du mélange avec l'acide p-méthylbenzoïque: 180°. PM déterminé par titrage: 136,1 (calc. 136,14).

L'oxydation selon le procédé décrit du produit de condensation (I) avant l'élimination du Δ^4 :6-dihydro-o-méthylbenzaldéhyde par l'anhydride maléique, conduit à une fraction solide contenant l'acide p-méthyl-benzoïque et à une fraction huileuse renfermant principalement l'acide Δ^4 :6-dihydro-o-méthylbenzoïque.

c) Réduction: Ajouter à une suspension de 0,61 g $LiAlH_4$ dans 50 ml d'éther anhydre, goutte à goutte, une solution de 7 g d'aldéhyde dans 12 ml d'éther. Continuer à vibrer pendant 1 h, en maintenant la température du milieu réactionnel à 0°. Ensuite, ajouter au mélange, goutte à goutte, 8 ml d'eau et finalement 2,5 ml d'acide sulfurique conc. dans 6 ml d'eau. Extraire à l'éther et distiller sous pression réduite dans un petit ballon Claisen-Vigreux: Eb. 94–98°/11 Torr. Aiguilles incolores, F. 58–59° (n-heptane). (Alcool p-méthylbenzylique, F. 59,5°.) Rendement: 5,6 g (calc. 7,0 g).

²⁴) Helv. 36, 225 (1953).

d) *Dosage des doubles liaisons par le procédé au bromate/bromure*: après 8 min., n (nombre des doubles liaisons par molécule) = 0,28. Des échantillons provenant de condensations différentes ont donné $n = 0,22$ à 0,36. Dans les mêmes conditions, on trouve pour le p-méthylbenzaldéhyde $n = 0,028$.

RÉSUMÉ.

Chauffé de manière prolongée à 180° en présence d'acides organiques, le crotonal donne naissance à un mélange de $\Delta^{4,6}$ -dihydro-o-méthylbenzaldéhyde et de dihydro-p-méthylbenzaldéhyde. Ce dernier, qui prédomine dans le mélange, perd facilement 2 atomes d'hydrogène. Aussi ne peut-on isoler qu'un mélange d'aldéhydes hydroaromatiques et aromatique.
